

**10. Nachtrag zur Mittheilung über die  
Auflösung von Platin und Gold in Electrolyten;  
von Max Margules.**

Ueber einige Versuche, Verbindungen, welche durch constanten Strom nicht zu Stande kommen, auf andere Art electrolytisch zu erzeugen, habe ich vor kurzem berichtet.<sup>1)</sup> Jene Mittheilung bedarf noch einer Berichtigung und Ergänzung.

11. Die Auflösung von Platin in Schwefelsäure erhält man mittels einer einfacheren Vorrichtung, als die zuerst beschriebene. Ein rotirender Commutator, welcher in einer Stellung den Batteriestrom durch die Zelle fließen lässt, in der anderen Stellung die Zelle kurz schliesst, bewirkt auch, dass sich Platin löst.

Der Commutator ist aus einer Messingröhre angefertigt, in deren mittlerem Theile acht gleiche Zacken eingeschnitten sind; die Röhre besteht nun aus zwei voneinander isolirten Stücken; je eine Schleiffeder liegt auf den unversehrten Theilen des Mantels, rechts und links von den Zacken, die dritte auf diesen selbst. Die Zackenform gestattet, das Verhältniss der Stromdauer zur Kurzschlussdauer beliebig zu ändern. Die Tourenzahl kann bis zu zehn in der Secunde gesteigert werden.

12. Einen ähnlichen Versuch habe ich zuvor mit Hülfe des Selbstunterbrechers gemacht: die verlängerte Feder des Neef'schen Hammers trägt ein von der Magnetspule isolirtes Contactstück; wenn dieses auf einen Gegenamboss schlägt, ist die Zelle kurz geschlossen, während der übrigen Schwingungszeit der Feder mit der Batterie verbunden. Die Anordnung wurde mehrmals, auch Stunden lang benutzt, ohne dass sich die Schwefelsäure an der Anode färbte, woraus man mit Sicherheit schliessen konnte, dass sich keine wägbare Menge Platin gelöst hat. Dadurch wurde ich bestimmt, die Depolarisation des Platins allein für nicht wirksam zu halten und den Extra-

1) M. Margules, Wied. Ann. 65. p. 629. 1898.

strömen der Magnetspule einen bedeutenden Einfluss auf das Zustandekommen der Verbindung zuzuschreiben.

Betrachtet man die Vorgänge bei den vorher beschriebenen Schaltungen des Selbstunterbrechers, so erkennt man bald, dass die Spannung des Oeffnungs-Extrastromes, da er stets eine leitende Bahn von relativ geringem Widerstand findet, von gleicher Grössenordnung ist, wie die des Schliessungsstromes, also auch wie diejenige der Stromquelle. Man muss die Ursache der Erscheinung, dass sich Verbindungen bilden, welche bei constantem Strom nicht entstehen, zunächst in der oft wiederkehrenden Depolarisation suchen; in der Befreiung des Metalles von verschlucktem Gas.

Den Versuch mit dem Kurzschluss wiederholte ich mittels der schwingenden Feder stets mit gleichem Misserfolg. Als ich dann dieselbe Einrichtung benutzte, um in der Zeit, da das Contactstück auf dem Gegenamboss liegt, den Strom einer anderen Batterie in entgegengesetzter Richtung durch die Zelle zu leiten, sodass während jeder Schwingung Strom und Gegenstrom abwechseln, färbte sich die Schwefelsäure in einem Schenkel der gebogenen Röhre bald gelb. Das Platin löst sich an derjenigen Electrode, welche für die grössere Strommenge Anode ist.

Mit dem rotirenden Commutator erreicht man dasselbe ohne Gegenstrom, wenn die Zelle mit Schwefelsäure gefüllt ist. Für Kalilauge muss ich aber auch bei dieser Anordnung noch Gegenstrom anwenden, wenn in kurzer Zeit merkliche Lösungswirkung eintreten soll.

Der Selbstunterbrecher scheint mir für Versuche im kleinen ein bequemerer Apparat zu sein. Doch halte ich seine Wirksamkeit für nicht allein durch die Extrastrome, sondern hauptsächlich durch Depolarisation bewirkt. Bei der in 1 beschriebenen Schaltung wirkt allerdings der Oeffnungsstrom der Spule als Gegenstrom in der Zelle mit.

Die Behauptung in 4, dass bei unterbrochenem Strome Platin in Schwefelsäure nicht gelöst wird, auch wenn man die Zelle während der Unterbrechung kurz schliesst, ist unrichtig. Der Irrthum ist durch Anwendung nicht lange genug dauernder Schliessungen entstanden.

13. Die mehrfach wiederholte Bemerkung, dass die Lösung des Platins an der Anode auftritt, bezieht sich auf jene Electrolyte, deren Kation Wasserstoff ist, auch auf Kali und Natronlauge. (In concentrirter Lauge bemerkt man auch eine Veränderung an der Kathode, sie scheint nicht von wesentlich anderer Art zu sein, als bei constantem Strome; gewöhnlich fülle ich den Kathodenschenkel mit Wasser, die Diffusion der metallischen Lösung und das Niederschlagen des Metalles wird dadurch sehr verzögert; in derjenigen Schicht, wo die concentrirte in die verdünnte Flüssigkeit rasch übergeht, bilden sich aber leicht Platin- bez. Goldspiegel auf dem Glase.)

In Salzlösungen kann die Verbindung des Platins mit dem Anion und mit dem Kation gleichzeitig erfolgen. Bei Versuchen mit Kochsalzlösung in einer gebogenen Röhre entstehen an der Kathode weisse, später braun werdende Flocken, während auf der anderen Seite Platinchlorid sich bildet. Man hat da übrigens keine reine Salzlösung, ein Schenkel zeigt alkalische, der andere saure Reaction.

14. Von anderen Electrolyten, welche ich seither mit dem Selbstunterbrecher verwendet habe, sei zunächst wässrige Lösung von Phosphorsäure erwähnt, in welcher sich die entstehende Platinverbindung noch relativ leicht löst, mit gelber Färbung. In Ameisensäure und Essigsäure wird, wenn man stärkere Stromquellen anwendet, 12 Smee, und die Draht-electroden nahe bei einander anbringt, die Platinanode ganz merklich angegriffen; sie überzieht sich mit einer gelben, später dunkler werdenden Kruste. Ob sich dabei Verbindungen mit den Säuren bilden, oder vielleicht nur Oxyde, wäre zu untersuchen. Die Ausbeute an Krusten ist in Mischungen mit gleichen Theilen Wasser grösser als in den wasserarmen Säuren, immerhin auch dort gering. Die Verbindungen lösen sich nicht merklich auf. In Oxalsäure habe ich bisher kein Anzeichen einer Platinverbindung bemerkt.

15. Zum Schlusse ist es, was in der ersten Mittheilung übersehen wurde, nicht überflüssig anzumerken, dass das Verhalten von Platin und Gold sehr verschieden ist. Durch constanten Strom löst sich Gold in Salzsäure, auch in starker Salpetersäure und Schwefelsäure ganz leicht; dagegen nicht sicher, jedenfalls nur wenig in Kali- und Natronlauge. Selbst

in verdünnten Säuren löst sich Gold noch immerhin merklich ohne Anwendung eines Depolarisators. Bei einem Versuche wurde 16 Stunden lang der Strom von 6 Smee durch zwei vor Belichtung geschützte, in Serie geschaltete Zellen geleitet, deren jede eine Goldblechanode und eine Platinkathode enthielt; eine Zelle war mit 32procent. Schwefelsäure, die andere mit starker Kalilauge gefüllt; in der ersten wurde die Goldlösung sehr deutlich (kleiner Goldspiegel auf der Kathoden-seite), in der anderen blieb die Anode scheinbar unversehrt, doch zeigte die Flüssigkeit hier eine schwache Purpurfarbe. Bei Anwendung des Selbstunterbrechers kommt die grüne Lösung des Goldes in Kalilauge leicht zu Stande.

Platin löst sich durch constanten Strom selbst in Salzsäure nicht auf.<sup>1)</sup>

Nach den mitgetheilten Versuchen ist es wahrscheinlich, dass ein Umstand, welcher mit der Polarisation zusammenhängt, den Schutz des Metalles gegen Angriff durch die Ionen bildet. Periodische Depolarisation fördert Verbindungen, die durch constanten Strom nicht entstehen.

Wien-Döbling, 14. August 1898.

---

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **63.** p. 423. 1897.

(Eingegangen 16. August 1898.)

---

Berichtigung.

Bd. **65.** p. 629 zweite Zeile lies statt Platin oder Salzsäure:  
Platin in Salzsäure.

---