

Elektrode, wo das kathodische Potential am grössten ist.

Die Aenderung der Elektrodenstromdichte hat einen grossen Einfluss auf die Auflösung. So geben stets die Ströme, die im selben Sinne, aber mit einer periodisch wechselnden Intensität fließen, z. B. die von elektrolytischen Gleichrichtern oder von einem Wehnelt-Unterbrecher gelieferten, mit dem eine Selbstinduktion in Serie geschaltet ist, sehr viel grössere kathodische Auflösungen, als ein kontinuierlicher Gleichstrom von derselben Intensität.

Wir haben somit den Grund gefunden, aus welchem sich das *Pt* reichlich in *KCN* unter dem Einfluss von Wechselstrom auflöst, während doch die kathodische Auflösung unter dem Einfluss von Gleichstrom zwar merkbar, aber doch nur gering ist im Vergleich zu den verwendeten Amp.-Stunden.

Die spontane Auflösung des *Pt*, das von der als Kathode funktionierenden Elektrode losgerissen ist, erfolgt fast unmittelbar und die  $H_2$ -Entwicklung, welche man nach Aufhören des Wechselstroms beobachtete, ist viel geringer als diejenige, welche man bei Gleichstrom beobachtet.

Vielleicht wird die Auflösung begünstigt dadurch, dass die Elektrode zeitweilig Anode ist.

Es ist noch ein anderer Punkt aufzuklären. Wie kommt es, dass die Auflösung des *Pt* in  $Ba(CN)_2$  unter dem Einfluss des Wechselstroms zwar etwas kleiner, aber doch von derselben Grössenordnung ist als in *KCN*, da doch die kathodische Auflösung bei Gleichstrom viel erheblicher ist? Das ist ein Punkt, über den wir besondere Studien machen.

Ruer hat infolge seiner Versuche über die Auflösung von *Pt* geschlossen, dass dieses Metall sich durch Wechselstrom auflöst, weil sich während der Zeit, wo die Elektrode Anode ist, ein hypothetisches Peroxyd bildet, welches sofort durch den Wasserstoff reduziert werde und zu in der Säure löslichem *Pt*-Oxyd um-

gewandelt wird. Er stützt diese Anschauung durch die Tatsache, dass die Gegenwart eines Oxydationsmittels oder die Ueberlagerung des Wechselstroms durch Gleichstrom die Auflösung begünstigen. Diese Theorie, die auf einer ad hoc gemachten Hypothese beruht, scheint uns wertlos, denn sie ist durchaus unanwendbar im Falle des *KCN*.

Unsere Theorie, die auf der kathodischen Auflockerung, gefolgt von einer spontanen Auflösung des *Pt* begründet ist, ist verträglich mit der Wirkung von Oxydationsmitteln, die diese spontane Auflösung begünstigen. Sie lässt sich sehr gut auf die Versuche von Ruer anwenden. Dieser hat übrigens diese Theorie besprochen, aber nicht weiter in Betracht gezogen. Man muss allerdings zugeben, dass er keine Versuche hatte, die zu ihren Gunsten entscheiden.

### J. Zusammenfassung.

Wir haben gesehen, dass:

1. Das *Cu*, *Zn*, *Ni*, *Co* u. s. w. sich in *KCN* unter dem Einfluss von Wechselstrom auflösen, infolge der Leichtigkeit ihrer anodischen Auflösung und der Schwierigkeit ihrer kathodischen Fällung.
2. *Ag*, *Cd* und *Hg*, die kathodisch leicht gefällt werden, lösen sich nicht unter dem Einfluss des Wechselstroms.
3. Das mechanisch oder chemisch pulverisierte *Pt* löst sich spontan in Cyanidlösung.
4. Das *Fe* löst sich bei Wechselstrom, aber zeigt ein ganz besonderes Verhalten.
5. Die Vergrösserung der Stromdichte begünstigt die Wechselstromreaktion, aber unter sonst gleichen Bedingungen hat die Wirkung ein deutlich sichtbares Maximum.
6. Vergrösserung der Wechselzahl, der man bisher einen erniedrigenden Einfluss auf die Ausbeute zuschrieb, verhält sich in gewissen Fällen ganz verschiedenartig.

(Eingegangen: 21. Oktober.)

## DARSTELLUNG VON BARYUMPLATINCYANÜR.

Von *Anaré Brochet* und *Joseph Petit*.

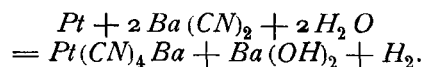
(Mitteilung aus dem Laboratoire d'Electrochimie. Ecole de Physique et de Chimie industrielles de Paris.)



Die Darstellung des Baryumplatin-cyanür hat in den letzten Jahren ein besonderes Interesse gewonnen wegen seiner Verwendung zu Leuchtschirmen, wie sie zum Studium der X-Strahlen und der radioaktiven Substanzen dienen.

Die gewöhnlich benutzten chemischen Methoden sind langwierig und umständlich, so dass wir die Auflösung des Platins in Cyanbaryum unter dem

Einflusse des Wechselstroms dazu benutzten. Die dabei eintretende Reaktion ist folgende:



Danach geben 40 (genauer 38,3) Teile Metall 100 Teile Baryumplatin-cyanür  $Pt(CN)_4Ba \cdot 4H_2O$ . Es bildet sich kein anderes *Pt*-Salz, aber das Baryumcyanid wird teilweise unter Bildung von  $BaCO_3$  und  $NH_3$  sowie von  $Ba(NO_3)_2$  oxydiert.

Unsere Versuche haben uns zu folgender Methode geführt; wir geben die Zahlen bei der Beschreibung des einen Versuches.

**Apparat.** Wir verwenden einen Kolben von 1 Liter Inhalt, geschlossen durch einen Kautschukdeckel mit vier Löchern. Zwei dienen zum Durchgang der Elektroden, einer für das Thermometer. Durch das vierte, welches in der Mitte liegt, geht der Rohransatz eines Trichters, dessen erweiterter Teil Glaswolle enthält, um die durch den entweichenden  $H_2$  mechanisch mitgerissene Flüssigkeit zurückzuhalten. Durch das Loch geht gleichzeitig ein Rührer. An dem Trichter kann man einen Ansatz anbringen, so dass man das entweichende Gas sammeln und waschen kann.

Die Elektroden sind aus Platin  $5 \times 10$  cm gross und 0,1 cm dick; sie sind an Pt-Drähten von 0,3 cm Durchmesser und 20 cm Länge angeschlossen und tauchen 9 cm in die Lösung, deren Zusammensetzung wir weiter unten mitteilen.

Die Stromdichte betrug 20 Amp. Dabei erwärmt sich der Apparat sehr schnell; um eine zu starke Entführung des Salzes durch den  $H_2$  zu vermeiden, steht der Becher in einem Glaseimer von 3 Liter Inhalt mit lauwarmem Wasser. Die Temperatur des Ganzen beträgt dann etwa 50 bis 60°.

**Darstellung des Elektrolyten.** Das reine  $Ba(CN)_2$  bekommt man nicht im Handel, es lässt sich aber leicht herstellen, und die Lösung hält sich gut, wenn sie alkalisch ist; die Alkalität ist günstig für die Elektrolyse. Wegen der schwachen Löslichkeit des  $Ba(OH)_2$  in der Kälte lässt es sich leicht unter beliebigen Bedingungen darstellen; man braucht für einen Liter HCN von etwa 10% 750 g Baryumhydrat. Die Auflösung geschieht unter Wärmeabsorption. Man erhält sie leicht auf folgende Weise: Die oben genannte Menge  $Ba(OH)_2$  kommt in einen Kolben von 1500 ccm Inhalt, wird mit 100 ccm HCN versetzt und im Wasserbade schwach erwärmt. Man fügt weitere Mengen HCN hinzu, bis das  $Ba(OH)_2$  in Lösung gegangen ist. Dann giesst man den Rest der Säure mit einem Mal hinzu. Das schliessliche Volumen der Flüssigkeit beträgt etwa 1300 ccm; man entfernt nach dem Filtrieren den Ueberschuss des  $Ba(OH)_2$  durch Abkühlen. Die Lösung ist so für den Gebrauch fertig und lässt sich beliebig lange aufbewahren, ohne trübe oder farbig zu werden. Sie enthält pro Liter ungefähr 270 g  $Ba(CN)_2$ .

**Arbeitsweise.** Wir benutzten zu einer Operation 750 ccm der Cyanidlösung. Die Flüssigkeit wird unter dem Einfluss des Stromes warm; wenn die Temperatur etwa 50° beträgt, füllt man das äussere Gefäss mit Wasser, wie oben gesagt, wonach die Operation ruhig verläuft. Nach acht Stunden wird der Strom abgestellt.

Es hat sich ein reichlicher Niederschlag von  $BaCO_3$  gebildet; beim Abkühlen kristallisiert das meiste Platincyannür und Baryt aus. Man löst so 35 bis 40 g Pt auf und erhält dann etwa 100 g Salz.

Will man das  $Ba(CN)_2$  fast ganz zerstören, so lässt man den Strom während 24 Stunden hindurchgehen. Aber die Stromausbeute ist dann viel kleiner, denn es lösen sich nur im ganzen 60 g Pt, entsprechend 150 g Salz. Die Spannung am Apparat bleibt ziemlich konstant auf etwa 5 Volt. Sie wird etwas höher, wenn man alles Cyanid zu zerstören sucht.

**Chemische Verarbeitung.** Der Inhalt des Apparates wird in ein grosses Gefäss gebracht, das Waschwasser hinzugefügt und auf 2 Liter verdünnt. Man erwärmt im Wasserbade und lässt einen Strom von  $CO_2$  hindurchströmen, um das Baryt zu sättigen und das Baryumcyanid zu zerstören. Die Lösung wird filtriert, der Niederschlag mehrere Male mit kochendem Wasser gewaschen und die ganze filtrierte Flüssigkeit auf etwa  $\frac{1}{2}$  Liter eingedampft. Dann scheidet sich fast das ganze Platincyannür beim Abkühlen ab.

Die Mutterlauge wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Methylalkohol in der Wärme ausgezogen, der das Platincyannür auflöst, und das  $Ba(NO_3)_2$  zurücklässt. Die alkoholische Lösung liefert beim Eindampfen eine neue Menge Salz.

Will man eine grosse Menge des Produktes herstellen, so ist es in Rücksicht der Ausbeute vorteilhafter, die Operation nach acht Stunden zu unterbrechen und die Kristallisation zu veranlassen. Der Kristallbrei, der aus Platinocyanid,  $BaCO_3$  und  $Ba(OH)_2$  besteht, wird in Wasser gelöst und wie oben beschrieben weiter chemisch behandelt. Die filtrierte Flüssigkeit wird nach Zufügung von  $Ba(OH)_2$  und HCN von neuem elektrolysiert. Man kann auch im Laufe der Elektrolyse oder vor der Kristallisation das gebildete  $Ba(OH)_2$  mit HCN sättigen. Aber in allen Fällen muss die Elektrolyse mit einer Lösung durchgeführt werden, die freie Base im Ueberschuss enthält, denn sonst wird die Lösung dunkel.

**Fluoreszierendes Baryumplatincyannür.** Das nach den oben beschriebenen Verfahren dargestellte Produkt ist gelb, zeigt einen schwachen Dichroismus und fluoresziert nur schwach, z. B. unter dem Einfluss von Radium. Man kann ihm aber leicht die Fluoreszenz erteilen, die zur Herstellung von Schirmen nötig ist. Wir haben gefunden, dass dies am einfachsten erreicht wird, wenn man die Lösung in einer Cyanidlösung, z. B.  $Ba(CN)_2$ , kristallisieren lässt. Stört man die Kristallisation, so erhält man kleine Kristalle, grün mit starker Fluoreszenz. Die Mutterlauge wird zur weiteren Operation benutzt und dient

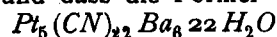
schliesslich als Ausgangslösung. Das Produkt behält seine Fluoreszenz, wenn man es umkristallisiert.

Nach dem Handbuch der anorganischen Chemie von Dammer enthält das grüne Produkt einen Ueberschuss von  $Ba(CN)_2$  und entspricht der Formel  $Pt_5(CN)_{22}Ba_6 \cdot 22 H_2O$ . Wir haben versucht, ob die Fluoreszenz etwa von der Zusammensetzung des Salzes abhängt. Deshalb wurden folgende Analysen gemacht:

	Ba%	Pt%
a) Erstes fluoreszierendes Produkt . . . . .	27,1	—
b) Umkristallisiertes, fluoreszierendes Produkt . . . . .	26,9	38,1
c) Nicht fluoreszierendes Produkt . . . . .	26,9	39,1
d) Fluoreszierendes Handelsprodukt . . . . .	27,1	—
$Pt(CN)_4 Ba_4 H_2 O$ . . . . .	27,0	38,3
$Pt_5(CN)_{22} Ba_6 \cdot 22 H_2 O$ . . . . .	29,8	35,6

Aus diesen Analysen folgt, dass man es mit

zwei verschiedenen Varietäten desselben Salzes zu tun hat, und dass die Formel



zu verwerfen ist.

Energieverbrauch. Ein Zähler, der an die Enden des Transformators geschaltet war, zeigte uns einen Verbrauch von 15 Kilowattstunden pro Kilogramm Platincyanür an. Dies ist wenig in Anbetracht des Wertes des Produktes und der üblichen Darstellungsmethode.

Diese Berechnung gibt übrigens ein Maximum, das zu hoch ist, da der schlechte Nutzeffekt unseres Umformers und der Energieverbrauch unseres Regulier-Rheostaten nicht abgerechnet ist.

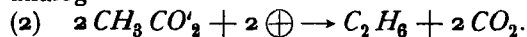
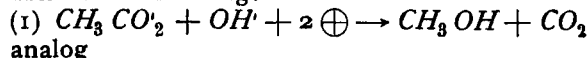
Würde man diese Verluste vermeiden, so würden, wie sich aus den Angaben unseres Ampère- und Voltmessers ergibt, im Maximum acht Kilowattstunden pro Kilogramm Platincyanür nötig sein. (Eingegangen: 21. Oktober.)

## DIE ELEKTROLYSE DES KALIUMACETATS.

Von F. Foerster und A. Pignet.

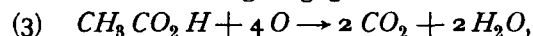


Bei den kürzlich von uns mitgeteilten Versuchen über die Elektrolyse von Kaliumacetatlösungen sind wir ohne Kenntnis einer vorausgehenden, den gleichen Gegenstand, aber unter anderen Gesichtspunkten, behandelnden wichtigen Arbeit der Herren H. Hofer und M. Moest geblieben. Diese Herren haben kürzlich in dieser Zeitschrift auf unser Versehen aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>; es sei auch hier das lebhafteste Bedauern über dasselbe ausgesprochen. Hofer und Moest teilen in dieser Arbeit mit, dass der schon von Kolbe beobachtete, die Aethanbildung bei der Acetatelektrolyse begleitende Oxydationsprozess neben Kohlensäure Methylalkohol liefert. Sie formulieren diesen Vorgang analog der für die Oxydation des Kaliumacetats zu Aethan meist üblichen Auffassung:



Unsere Versuche führten wir mit verschiedenen Anodenmaterialien aus; sie dienten der Frage, welcher von den bei der Elektrolyse des Kaliumacetats an der Anode eintretenden Oxydationsvorgänge<sup>2)</sup>: a) Oxydation unter Aethanbildung (Vorgang A) und b) Oxydation ohne Aethan-

bildung, nach Hofer und Moest also unter Methylalkoholbildung (Vorgang B), das höchste Anodenpotential beansprucht. Wir haben gefunden, dass es der erstere Vorgang ist, und dass zumal Vorgang A nur durch die an vielen Anodenmaterialien eintretenden, beträchtlichen Verzögerungen der Sauerstoffentwicklung möglich wird. Hiermit stimmen die sonst bezüglich der Acetatelektrolyse bekannten Tatsachen übrigens gut überein. Für den Vorgang B haben wir dabei die Gleichung angegeben:



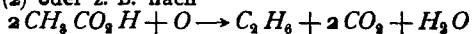
welche auch von anderen früheren Forschern benutzt wurde. Diese ist nach den Ergebnissen von Hofer und Moest unrichtig und durch Gleichung (1) zu ersetzen.

Die Herren Hofer und Moest sagen nun in ihren Bemerkungen zu unserer Abhandlung: „Auf diesen Voraussetzungen“ — wesentlich auf der Richtigkeit von Gleichung (3) — „fussend, berechnen sie (Foerster und Pignet) aus den Ergebnissen der Gasanalyse die Prozente anodischer Stromarbeit, welche neben der Bildung von freiem Sauerstoff und von Aethan zur Oxydation der Essigsäure zu Kohlensäure verbraucht werden. So wertvoll auch die Resultate ihrer Untersuchungen bezüglich der Entstehung der ersten beiden Produkte bei Benutzung der verschiedensten Metallanoden sind, so unzutreffend müssen ihre Ausführungen über die Vorgänge im Elektrolyten, die Oxydationswirkungen und die daran geknüpften Berechnungen erscheinen.“

Das letztere müssen wir nun entschieden bestreiten.

1) Diese Zeitschr. 10, 833, Heft 43.

2) Der Ausdruck „Oxydationsvorgang“ enthält natürlich keine spezielle Annahme über den Mechanismus der Anodenvorgänge, da diese, gleichgültig ob sie nach (1) und (2) oder z. B. nach



formuliert werden, ihrem Wesen nach Oxydationsvorgänge sind.