

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffübertragung

Engler, Carl

[Leipzig], [1900?]

[urn:nbn:de:bsz:31-266585](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-266585)

II
417

XI 417

DIE PSEUDOKATALYTISCHE
SAUERSTOFFÜBERTRAGUNG

VON

DR. CARL ENGLER, DR. LOTHAR WÖHLER,
GEHEIMERAT UND PROFESSOR D. CHEMIE ASSISTENT AM CHEMISCHEN INSTITUT
ZU KARLSRUHE IN BADEN.



K

98 B 91289



A MONSIEUR
MARCELLIN BERTHELOT

en l'honneur du cinquantième anniversaire de ses publications
glorieuses dédié par les auteurs
avec le sentiment de leur plus profonde vénération.

Die Verdienste ANTON LAURENT LAVOISIER's als Pfadfinder im Gebiete der Sauerstoffchemie stehen auf einem goldenen Blatt im Lorbeerkrantz des geistigen Frankreichs verzeichnet. Diese Aufklärung des chemischen Vorgangs bei der Verbrennung regte CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN zu seinen epochemachenden Untersuchungen über die aktivierende Wirkung des Sauerstoffs bei der langsamen Verbrennung an, eine neue Grundlage für die Erklärung katalytischer Vorgänge wurde gewonnen. Wissenschaft und Technik haben die so überaus interessante Eigenschaft der leichten katalytischen Übertragbarkeit des Sauerstoffs benutzt, um durch Erreger bestimmter Art ohne kostbaren Energieaufwand Reaktionen ungeahnten Wertes zu vollbringen.

Einen der wichtigsten Schritte zur Deutung dieser Reaktion und der damit eng verknüpften Hydroperoxydkatalyse durch Edelmetalle, im Sinne der heute fast allgemein anerkannten Ansicht als einer wechselweisen Oxydation und Reduktion verdanken wir den zahlreichen meist thermochemischen Arbeiten des Begründers der experimentellen Thermochemie, MARCELLIN P. E. BERTHELOT, und deshalb seien diese der Aufklärung jener katalytischen Vorgänge gewidmeten Blätter dem unermüdlichen und hochverdienten Forscher in dankbarer Verehrung zugeeignet.

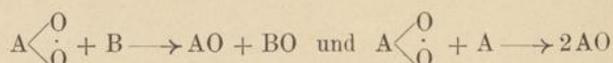
Seit einer Reihe von Jahren ist im hiesigen Laboratorium über die Erscheinungen der Autoxydation gearbeitet¹ und dabei für eine Anzahl von Sauerstoffübertragungen, die man bisher als katalytische Wirkungen bezeichnete, eine befriedigende Deutung gegeben worden. Im Zusammenhang damit wurde gemeinschaftlich mit J. WEISSBERG auch an die Frage der Platinkatalyse herangetreten, und es konnten hierbei bereits Anhaltspunkte dafür gefunden werden, daß auch bei diesem Prozeß Sauerstoff vorübergehend chemisch gebunden, dann aber an andere Stoffe übertragen werde.

In den bisher erschienenen Mitteilungen war aber fast ausschließlich von solchen Prozessen die Rede, bei denen Sauerstoffmoleküle angelagert und hälftig wieder abgegeben werden, sei es an dritte Körper, Acceptoren, oder aber an die Überträger selbst, wobei dann diese den übertragbaren Sauerstoff zu innerer Oxydation verwenden oder neue Moleküle des Autoxydators in gewöhnlicher Weise oxydieren können. Unter allen Umständen behält einen Teil des Sauerstoffes hierbei der Autoxydator zurück, er wird zu ge-

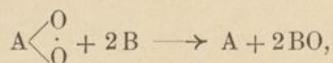
¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.*: ENGLER und WILD 30, 1669. ENGLER und WEISSBERG 31, 3046; 31, 3055; 33, 1090; 33, 1097; 33, 1109. ENGLER und FRANKENSTEIN 34, 2933.

wöhnlichem Oxyd, und seine Wirksamkeit hört nach dieser einmaligen Aktivierung auf.

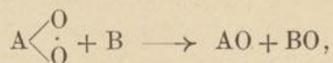
Es kann nun aber auch noch der besondere Fall eintreten, daß das Oxyd des Autoxydaters, welches nach hälftiger Abgabe des Sauerstoffs hiernach zurückbleibt, oder auch das durch innere Umlagerung entstandene Dioxyd $\left(A \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \cdot \\ \text{O} \end{smallmatrix} = A \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \cdot \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)$ von dem Acceptor weiter reduziert wird, so daß auf diese Art der aufgenommene gesamte Sauerstoff übertragen wird. Ließen sich die früheren Aktivierungsprozesse so darstellen:



so ist der typische Vorgang dieser neuen Art der Sauerstoffaktivierung durch folgendes Gesamtschema auszudrücken:



oder bei Unterscheidung der beiden Stadien:



Der Autoxydator regeneriert sich also dabei ganz oder teilweise, je nach der grösseren oder geringeren Unbeständigkeit des Zwischenoxydes, welches im ersten Stadium der Übertragung entsteht. Dabei lassen sich in der Hauptsache drei Arten von Sauerstoffüberträgern (A) unterscheiden:

1. Die Edelmetalle und Halbedelmetalle und, bei der leichten Reduzierbarkeit ihrer hierbei als Zwischenprodukt entstehenden Oxyde, naturgemäfs auch diese;

2. die Oxyde und Salze solcher Elemente, insbesondere vieler Metalle, welche infolge leichtwechselnder Valenz durch schnellen Übergang von verschiedenen Oxydationsstufen ineinander zur Anlagerung von Sauerstoffmolekülen disponiert sind;

3. die Oxydationsfermente des tierischen und pflanzlichen Organismus.

In diese drei Kategorien lassen sich viele Prozesse einreihen, welche bisher als katalytische angesehen wurden, für die wir nun-

mehr die von J. WAGNER¹ vorgeschlagene Bezeichnung „Pseudokatalyse“ adoptieren wollen.

Die enorme Beschleunigung, welche manche Reaktionen durch Pseudokatalyse, also durch Einschaltung von Zwischenreaktionen erfahren, wird natürlich nur verständlich, wenn diese Zwischenreaktionen viel schneller sich abwickeln als der direkte Vorgang, oder wenn dieselben ohne den rätselhaften passiven Widerstand verlaufen und daher der Energiezufuhr entbehren können, die metastabile Zustände selbst stark exothermischer Systeme, wie Wasserstoff und Sauerstoff, Aluminium und Sauerstoff oder Methan und Sauerstoff, zur Umwandlung bedürfen.² Denn bekanntlich kann aus den energetischen Bedingungen eines Gebildes allein die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abgeleitet werden. Dafs aber solche Zwischenprodukte bei der Aktivierung des Sauerstoffs entstehen, ist nicht nur überaus häufig durch den Nachweis dieser Produkte sichergestellt, sondern es ist in einigen Fällen sogar durch quantitative Bestimmung und selbst Isolierung derselben der Verlauf dieser Reaktionen im Sinne unserer obigen Ausführungen bewiesen worden. Diese Erscheinung hat auch durchaus nichts Ungewöhnliches an sich, sondern entspricht völlig der sehr bedeutungsvollen OSTWALD'schen³ Stufenregel,⁴ nach welcher „bei chemischen Vorgängen im weitesten Sinne von den möglichen Produkten nicht die beständigsten zuerst entstehen, sondern gerade die unter den vorhandenen Umständen nach möglich unbeständigsten, also die zunächst liegenden, mit dem geringsten Verlust an freier Energie erreichbaren.“ „Danach wird man also auf das vorübergehende Auftreten eines Zwischenproduktes auch dann schliessen können, wenn es sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht nachweisen läfst,“ sei es, dafs sein Dissoziationspunkt unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegt oder aus einem anderen Grunde.

Es liegt daher nahe, die oben erläuterte Theorie auf die sogenannte katalytische Sauerstoffaktivierung zu übertragen und für den Übergang vom Ausgangs- zum Endprodukt eine kontinuier-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 78.

² OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl., II. 1, S. 514. 517 und II, 2, S. 295.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 34, 252; Lehrb. d. allg. Ch. II, 2, 444 u. 449.

⁴ SCHÖNBEIN, *Zeitschr. prakt. Chem.* [1] 105, 228, hat bereits die Annahme gemacht, dafs bei den allermeisten Reaktionen, jedenfalls bei allen Oxydationen, zumeist freilich nicht fafsbare Zwischenprodukte entstehen.

liche Folge von Zwischenreaktionen anzunehmen. Da von einem stöchiometrischen Verhältnis der Zwischenprodukte nicht die Rede sein kann, wie bei den mit sehr augenfälliger Autoxydation verbundenen Aktivierungen, bei welchen die entstandenen Produkte des Autoxydators sehr beständig sind, so muß man sich auf den qualitativen Nachweis kleiner Mengen dieser Substanzen beschränken, in Verbindung mit dem weiteren Nachweis, daß in der That das entstandene Oxyd unter den obwaltenden Verhältnissen nicht, oder doch nicht in größeren Mengen, bestehen kann. An den klassischen Beispielen der Katalyse, nämlich der Knallgasvereinigung und der Hydroperoxydzersetzung durch Platin wurden von uns diese Voraussetzungen bestätigt gefunden.

Der passive Widerstand, den die äußerst exothermische Reaktion der Knallgasvereinigung ihrer Verwirklichung bei gewöhnlicher Temperatur entgegengesetzt, kann nach OSTWALD nur durch einen Katalysator überwunden werden, der also die Aufgabe hat, den Weg vom Zustand höherer in denjenigen niederer Intensität zu bahnen unter fortwährender Abnahme der freien Energie.¹ Dieser Weg führt aber zu Beginn über Stufen, die nur durch Erhöhung des Intensitätsfaktors zu erreichen sind, und diesen Widerstand beseitigt der Katalysator, indem zufolge seiner Gegenwart ein anderer Weg, über das Platinperoxyd und das daraus entstehende Oxyd, eingeschlagen wird, Reaktionen, welche, wie wir fanden, widerstandslos, d. h. von selbst verlaufen.

Es ist bekannt, daß Platin bei gewöhnlicher Temperatur größere Mengen Sauerstoff zu absorbieren vermag, und daß solcher Platinmohr² die besten katalytischen Wirkungen auf Knallgas zeigt, daß reduzierende Gase wie H_2S , PH_3 , HCl , AsH_3 , CO , C_2H_4 , SO_2 , NH_3 der Güte des feinverteilten Platins, je nach der Stärke ihrer Reduktionsfähigkeit, sehr schaden, daß aber solch untaugliches Platin durch konz. Salpetersäure (FARADAY) wieder brauchbar wird. War der Platinmohr im Vakuum getrocknet, so geschieht die Sauerstoffaufnahme sogar unter Erglühen (LIEBIG). Durch die ausgezeichnet sorgfältigen Beobachtungen von MOND, RAMSAY und SHIELDS³

¹ OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie, (2. Aufl.) II, 1, 514.

² Über die Schreibweise „der Platinmohr“, nicht „das Platinmoor“ vergl. B. GERDES, *Chem. Ztg.* [1] 22, 57.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 19, 25; 25, 657. Eine Litteraturzusammenstellung über die Gasokklusion durch Platin findet sich bei BOSE, *Zeitschr. phys. Chem.* 34, 710.

wurde festgestellt, daß beim Erhitzen mehr Sauerstoffgas aufgenommen wird als in der Kälte, daß es zum größten Teil erst bei 350° wieder entweicht und das Restgas erst bei Rotglut zu entfernen ist, daß es im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgepumpt werden kann, daß bei Druckerhöhung die Mehraufnahme nicht den Gasgesetzen entspricht und bei der Absorption des Sauerstoffs eine Wärmemenge entwickelt wird, die der für $\text{Pt}(\text{OH})_2$ von THOMSEN berechneten merkwürdig genau entspricht.

Wir haben diese Untersuchungen zum Teil wiederholt und können sie, soweit dies geschehen ist, durchaus bestätigen, insbesondere die Mehraufnahme von Sauerstoff in der Hitze und die Beständigkeit des Sauerstoffs im Platin. Außerdem haben wir noch folgende Beobachtungen, deren Einzelheiten in den folgenden Mitteilungen ausführlich veröffentlicht werden sollen, hinzuzufügen, welche unseres Erachtens nunmehr die Natur des Platinsauerstoffs als chemische Verbindung außer Frage stellen.

1. Platinschwarz bläut neutrale Jodkaliumstärke deutlich, in saurer Lösung sehr stark. Durch Erhitzen in einem vorher mit Kohlensäure gefüllten und dann evakuierten Gefäß während vier Stunden auf 260° wird die Reaktion nicht geschwächt, ebenso wenig durch Waschen mit heißem Wasser. Längeres Kochen mit Wasser vernichtet die Wirkung auf neutrales Jodkalium, die auf saures Jodkalium bleibt unverändert. Salpetrige Säure ist mit keinem der bekannten Reagentien nachweisbar.

Platinschwamm giebt die Reaktion nur sehr schwach, sehr stark vor dem Gebläse geglühter gar nicht.

2. Platinschwarz wird von verdünnter Salzsäure bei Luftabschluß teilweise gelöst. Die Löslichkeit geht mit der Stärke der Jodkaliumreaktion vollkommen konform. Von sehr fein verteiltem Schwarz, das durch langes Erhitzen auf dem Wasserbade an der Luft stark oxydiert ist, wurden wechselnd 10—18% gelöst. Aus zwei Analysen ergab sich ein Verhältnis von Sauerstoff zu dem in Salzsäure löslichen Platin, wie es im Platinoxidul vorhanden ist.

	I	II
Angew.:	2.5368 g u.	0.6602 g Platinmohr ohne Wasser.
In Salzsäure löslich	0.1663 g u.	0.0514 g Platinmohr ohne Wasser.
In Salzsäure löslich	0.1545 g u.	0.0474 g metallisches Platin, nach dem Glühen gewogen.
Folglich Sauerstoff darin	0.0118 g u.	0.0040 g = 7.8 bezüglich 7.1% (PtO hat 7.6% O).

Von Sauerstoff völlig befreiter, gegen KJ inaktiver Platinmohr, ist bei Luftabschluss in Salzsäure unlöslich, der unlösliche Teil ist körnig kompakt, nicht mehr mohrartig, weil das feinverteilte Platin oxydiert war und daher fortgelöst wurde. Platinschwamm, wenn sehr scharf geglüht und gegen Jodkalium inaktiv geworden, wird von Salzsäure nicht oder nur in Spuren gelöst, enthält also kein oder nur sehr wenig Oxyd, bringt daher auch nicht Knallgas zur Explosion und wirkt anfangs nur sehr schwach auf Wasserstoffperoxyd. Ebenso verhält sich der im Wasserstoff geglühte und der mit Salzsäure inaktivierte Platinmohr, welch' letzterer sich aber, wie fein verteiltes Platin allgemein, je nach dem Grade der Verteilung, an der Luft, schneller bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade, leicht oxydiert, dann an Salzsäure wieder Platin abgiebt, Jodkaliumstärke bläut, auf Knallgas wirkt u. s. w. Auch unter Wasser oxydiert sich solcher Platinmohr im schnellen Sauerstoffstrome. Geglühter Platinmohr, der in der Rotglut ganz und gar kompakt metallisch wird, ist völlig inaktiv und reagiert erst nach dem Erhitzen im Sauerstoff auf 200—300°.

3. Die feine Verteilung spielt bei der Oxydation eine Hauptrolle. Es ist ja bekannt,¹ dafs das bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoff reduzierte und daher sehr fein verteilte Kupfer in wenigen Tagen an der Luft sich oxydiert, das stark geglühte aber, weil an den Rändern geschmolzen, gegen Luft unempfindlich ist. Während sich daher feinst verteilter Platinmohr äufserst rasch an der Luft oxydiert, bedarf der durch Salzsäure von seinen feinsten oxydierten Teilchen befreite Mohr kurzen Erhitzens auf dem Wasserbade, der geglühte, ganz metallische aber noch feinkörnige Platinmohr der gleichen Operation, jedoch viel längere Zeit hindurch, um einigermaßen aktiviert zu werden, während Platindraht oder -blech gar wiederholt auf 300° erhitzt und wieder abgekühlt werden muß, um an der Aufsenseite so weit gelockert zu werden, dafs es sich oxydieren kann, Jodkalium sehr schwach bläut und auf Knallgas, wenn auch erst bei 50° C, wirksam wird. Es erklärt sich das daraus, dafs die Reaktionswärme, welche bei der Oxydation frei wird, die weitere Oxydation beschleunigt, da die feinen Teilchen der Wärmeleitung sehr grofsen Widerstand entgegensetzen, ein Umstand, der auch bekanntlich das Schmelzen eines sehr feinen Platindrahtes im Bunsenbrenner gestattet. Vielleicht spielen auch die

¹ FEHLING'S Handwörterbuch III, 1209.

bei feiner Verteilung vermehrten Kapillarkräfte für die Oxydation des Platins eine Rolle, da verdichteter Sauerstoff lebhafter oxydiert.

Durch Salpetersäure wird die Oxydation des Platins weit schneller bewirkt. Schon nach 2—3maligem Abrauchen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 wird vorher durch Salzsäure in aktivierter und in Kohlendioxyd ausgewaschener Platinmohr so stark oxydiert, daß Jodkaliumstärke tiefblau gefärbt wird. Derart bei Luftabschlufs oxydiertes, vorher geglühtes Platinpulver reagiert, obwohl nicht sehr fein verteilt, stark auf Knallgas, wie an der Luft oxydiertes fein verteiltes Mohrplatin.

4. Reines Platin amalgamiert sich, fein verteilt, z. B. als Schwamm, leicht, Platinschwarz dagegen schwer, und das entstandene Amalgam bedeckt sich dabei mit der schwarzen Oxydhaut.

5. Wasserstoffperoxyd reduziert den Platinmohr in der Kälte nicht merklich, beim Kochen dagegen gänzlich bis zur völligen Neutralität gegen Jodkalium, analog seinem Verhalten vielen anderen Edeloxyden gegenüber.

6. Arsenigsäure wird auch bei Luftabschlufs von Platinmohr zu Arsensäure oxydiert, wobei der Platinmohr äußerlich gerade so verändert wird, wie durch Salzsäure, d. h. seinen Mohrcharakter verliert und körnig kompakt wird, indem das fein verteilte oxydierte Platin als Platinarseniat in Lösung geht. 0.25 g vermögen bei gewöhnlicher Temperatur wechselnd 60—90 ccm $\frac{1}{100}$ N = Arsenigsäure zu oxydieren.

7. Von Alkohol, Äther, Stärke und anderen organischen Substanzen wird Platinmohr beim Erwärmen völlig reduziert, seine Wirkung auf Jodkalium zerstört.

Angesichts dieser experimentell teils neu von uns festgestellten, teils kontrollierten Thatsachen und des analogen Verhaltens der anderen Edelmetalle — Iridiumoxyd entsteht durch Glühen von Iridium in Sauerstoff, ebenso bei Rhodium, bei Palladium sogar fast quantitativ, bei Osmium und Ruthenium bekanntermassen ziemlich leicht, Silber bildet bei 200° langsam, bei 500° deutlich im Sauerstoff ein Oxyd,¹ feuchtes Silber (nach SKEY)² und Quecksilber³ sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, auch Gold soll sich bei 160° oxydieren — darf die Richtigkeit der Annahme einer che-

¹ BERTHELOT, *Compt. rend.* 139, 1151.

² J. B. 1877, 303.

³ DAMMER, *Handb. d. anorg. Chemie*, II, 2, 836.

mischen Verbindung des Sauerstoffs mit dem Mohrplatin als erwiesen angesehen werden.

Als erster vertrat diese Annahme DE LA RIVE:¹ „Platin und wahrscheinlich die übrigen Metalle dieser Klasse,“ sagt er auf Grund von Versuchen, durch Wechselstrom Platindrähte zu oxidieren, „sind nicht mehr als unoxydierbar anzusehen, sie überziehen sich mit einer oberflächlichen Oxydschicht“, und er sowohl, wie später BERTHELOT,² der auf Grund seiner Versuche ein Suboxyd im Platinmohr annimmt, führen die katalytische Wirkung des Platins demzufolge auf eine abwechselnde Reduktion und Oxydation durch Wasserstoff bezüglich Sauerstoff zurück. DE LA RIVE hält auch schon die Beobachtungen FARADAY's über Inaktivierung und Aktivierung des Platinschwammes (s. oben) für eine Reduktion und Oxydation, und zeigt, daß andere Metalle bei der Autoxydation, wenn auch erst bei höherer Temperatur, ebenfalls katalytische Wirkungen ausüben.

TRAUBE³ führt gleichfalls die Verbrennung von Wasserstoff und Alkohol durch Platin auf abwechselnde Reduktion und Oxydation zurück, gerade wie die Erscheinungen der langsamen Verbrennung oder Verwesung durch Fermente, auf Grund seiner Beobachtung, daß es „als allgemein gültiges Gesetz erwiesen sei, daß, wenn ein Körper *A*, der direkt aus der Luft freien Sauerstoff aufnimmt, neben einem Körper befindlich ist, der dies nicht im Stande ist, der aber dem Körper *A* den aufgenommenen Sauerstoff zu entziehen vermag, in allen Fällen die langsame Verbrennung einer unbegrenzten Menge von *B* durch eine verschwindend kleine Quantität von *A* bewirkt wird.“⁴ Er nennt dies Dialyse. Da auch die Verwesungsfermente den Sauerstoff nur ganz schwach gebunden enthalten, ihn aber mit Begierde aufnehmen, so schließt TRAUBE allgemein, im Hinblick auf die Eigenschaft des Terpentinöls, daß die Leichtigkeit, mit der die Körper freien Sauerstoff aufnehmen, durchaus nicht in Relation mit dem Grade ihrer Affinität zu demselben steht, daß aber nur die sich schnell oxydierenden Körper den Sauerstoff leicht abgeben, diejenigen jedoch, welche mit energischer Verwandtschaft ihn festbinden,

¹ *Pogg. Ann.* 46, 490.

² *Compt. rend.* 119, 834.

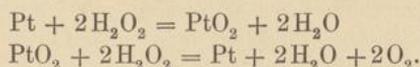
Auch für die Beschleunigung der Wasserbildung aus Knallgas durch BaO und MnO nimmt BERTHELOT, (*Compt. rend.* 125, 271) einen Cyklus unbegrenzt sich wiederholender Oxydationen und Reduktionen an.

³ *Ges. Abhdlg.* Berlin 1899, S. 96 u. 99.

⁴ *l. c.*, S. 63. 92 u. 93.

keine Sauerstoffüberträger sind. „Das Ideal aber eines solchen,“ sagt TRAUBE¹ weiter, „ist ein Körper, der ohne Spur eines molekulären Widerstandes (von OSTWALD wird dieser Widerstand „passiver“ genannt) nur so viel Affinität zum Sauerstoff besitzt, als gerade hinreicht, um ihn zu verdichten.“ Dafs TRAUBE damit Verdichtung zu einer chemischen Verbindung meint, ist weiter unten zu ersehen.

Diese Eigenschaften besitzt, wie wir gezeigt haben, thatsächlich das Platin in feinsten Verteilung. Es oxydiert sich sehr leicht an der Luft, giebt den Sauerstoff auch leicht wieder ab an oxydierbare Substanzen, weil das Oxyd verhältnismäfsig leicht zersetzlich ist, im Gegensatz zu Zink u. a., die wegen der gröfseren Wärmeentwicklung bei der Oxydation zwar auch in gröfseren Stücken sich oxydieren, dafür aber auch schwerer zersetzliche Oxyde bilden und also keine Sauerstoffüberträger sind. TRAUBE² führt denn auch später, in Erinnerung der früher beobachteten Ähnlichkeit des Platins mit den Fermenten und des bei der Sauerstoffaktivierung durch diese angenommenen Fermentzwischenoxyds, die H₂O₂-Katalyse, auf Zwischenbildung von Platinoxid zurück.



In Bezug auf die Annahme speziell des PtO₂ als Zwischenoxyd ist diese Gleichung nicht richtig, da dieses Oxyd in seiner Beständigkeit überhaupt nur wenig mit den geforderten Eigenschaften eines Platinzwischenoxyds gemein hat. Die Annahme von der abwechselnden Bildung und Zersetzung von Zwischenoxyden bei der Hydroperoxydkatalyse durch Platin wurde übrigens schon vor TRAUBE zuerst von FAIRLEY³ gemacht, für die Katalyse durch die unedlen Metalle von SCHÖNBEIN,⁴ BRODIE⁵ und von BAYLEY⁶ aufgestellt, welcher letzterer aber neben dieser chemischen Katalyse die durch Platin bewirkte physikalische Katalyse unterschied.

Auf Grund einer Reihe von Versuchen ist ERNST VON MEYER⁷ dieser Theorie der abwechselnden Bindung und Wiederabgabe des

¹ l. c., S. 133.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 672.

³ Journ. prakt. Chem. [1] 37, 139.

⁴ J. B. 1877, 207.

⁵ Pogg. Ann. 120, 319.

⁶ J. B. 1879, 180.

⁷ Journ. prakt. Chem. [2] 14, 124.

Sauerstoffs durch Platin entgegengetreten. Er hat gleichzeitig Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Sauerstoff in Gegenwart von Platinmohr einwirken lassen und darauf das Verhältnis des umgewandelten Kohlenoxyds zum Wasserstoff (Affinitätskoeffizient) bestimmt. Dabei fand er, daß weit mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff von Platinmohr absorbiert wurde. Die gefundenen Affinitätskoeffizienten für Kohlenoxyd (Wasserstoff = 1) schwankten zwar infolge stetig veränderten Verhältnisses der Gasmischung sehr, zwischen 3 und 10, sind aber sämtlich ungleich höher, als die bei Anwendung von Platinoxidul, -oxyd und -oxydhydrat, anstatt Platin und Sauerstoff, gefundenen Koeffizienten, die zwischen 0.6 und 1.2 liegen. Es sollen nun keineswegs die Ergebnisse der sehr umsichtig angestellten Versuche angezweifelt werden, wir können dieselben im Gegenteil in den wenigen Fällen, in denen wir unter ähnlichen Bedingungen arbeiteten, bestätigen. Es konnte indessen beobachtet werden, wie das auch schon E. von MEYER festgestellt hat, daß durch Erhöhung der Temperatur die Affinitätskoeffizienten beträchtlich niedriger werden, was mit dem früheren Befund E. von MEYER'S¹ übereinstimmt, wonach der Affinitätskoeffizient bei der Verpuffung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff durch den Funken nur etwa 0.3 ist. Zieht man dazu in Betracht, daß auch durch Verdünnung des Gasgemisches mit indifferenten Gasen nach VON MEYER der Koeffizient steigt, daß die Reaktion mit Platinmohr bei seinen Versuchen sehr langsam und allmählich, die mit den Oxyden sehr energisch, also bei viel höherer Temperatur, verlief, so liegt der Gedanke nahe, daß die verschiedene Absorption des Kohlenoxyds und Wasserstoffs durch verschieden hohe Reactionstemperatur verursacht wurde, daß bei niedriger Temperatur mehr Kohlenoxyd, bei höherer mehr Wasserstoff oxydiert wird. Die Resultate vieler Versuche, deren einige gleich mitgeteilt werden sollen, scheinen dies zu bestätigen. Der Grund aber für die stärkere Reaktion bei Oxyden als beim Mohr ist sehr wahrscheinlich darin zu suchen, daß das letztere in mit Kohle verdünnten und scharf ausgeglühten zusammengebackenen Kugeln, also recht wenig aktiv, angewandt wurde, die ersteren dagegen als reine und feinverteilte Substanzen Verwendung fanden. Bei unseren Versuchen, die im einzelnen erst später beschrieben werden sollen, wurden daher stets gleiche Mengen des gleichen Gasgemisches während einer stets gleichen Reaktionszeit der Einwirkung gleicher Mengen von feinstgepulvertem Platinmohr und Sauerstoff einerseits,

¹ Journ. prakt. Chem. [2] 10, 298.

und Platinoxydul andererseits überlassen, die entstandene Kohlen- säure bestimmt. Die Reaktion war gleich heftig bei Mohr und Oxydul, und die Affinitätskoeffizienten, wie zu erwarten war, waren fast dieselben.

Platinmohr: 1.9; 1.95; 2.0; 1.7 bei gewöhnlicher Temperatur. 1.1; 1.07 und 1.6 bei 100°; in einem Diphenylaminbade längere Zeit erhitzter Platinmohr reagierte bei 100° äußerst heftig, mit dem Koeffizienten 0.33.

Platinoxydul: 1.38 und 1.95.

Zugleich wurde gefunden, dafs zu Beginn der Reaktion, also während sie am heftigsten war, von Mohr und Sauerstoff mehr Wasserstoff gegenüber Kohlenoxyd oxydiert wurde, als am Ende, der Affinitätskoeffizient also kleiner war (1.03 bei 15°; 0.7 und 0.9 bei 100°), und ebenso, wenn der Platinmohr durch das Gasgemisch hindurchfiel, wobei starkes Glühen eintrat (Mohr 0.58 und 0.6). Es wurde durch fernere Versuche festgestellt, dafs die Heftigkeit der Reaktion auch von der Verteilung des Platinmohrs abhängig ist, dessen unvermeidliche Verschiedenheit die Differenzen in den Resultaten bei sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen erklärt.

Aus alledem glauben wir schliessen zu dürfen, dafs die von E. VON MEYER beobachtete hervorragende Bevorzugung des Kohlenoxydes durch Platinmohr gegenüber Wasserstoff im Gegensatz zu Platinoxydul¹ auf eine Verlangsamung der Reaktion zurückzuführen ist, herbeigeführt durch die Verdünnung des Platinmohrs durch Kohle und die Veränderung der Aktivität desselben durch zu hohes Erhitzen der Kohlemohrkugel bis vielleicht zum Schmelzen oder doch Sintern der vorher feinst verteilten und daher oxydierbarsten aktiven Platinteilchen des Mohrs. Da im übrigen auch E. VON MEYER² zugiebt, dafs einer einfachen Gasabsorption die mit der Temperaturzunahme beträchtlich erhöhte Wirksamkeit des Platins widerspreche, vielmehr die Annahme einer starken Bindung des Sauerstoffs im Platin nicht wohl zu umgehen sei, so kann die DE LA RIVE'sche Theorie, gestützt von BERTHELOT, TRAUBE, SCHÖNBEIN u. a. den ihr gebührenden bevorzugten Platz mit Recht wieder

¹ Das Platindioxyd, bei 350° getrocknet, wirkt sehr langsam auf $\text{CO} + \text{H}_2$ ein, hat daher auch viel gröfsere Koeffizienten (3—4.9) und kann seinem ganzen Verhalten nach, für einen Vergleich des Mohrs mit einem ähnlichen Oxyd als solches nicht in Betracht kommen.

² *Journ. prakt. Chem.* [2] 14, 124.

einnehmen, da sie, ergänzt durch die ENGLER'sche Autoxydationstheorie einer primären Peroxydbildung zur Zeit am besten die Knallgaskatalyse erklärt.

Läfst man durch fein verteilten, aber mit kochendem H_2O_2 inaktivierten und in Kohlensäure getrockneten Platinmohr, der gegen Jodkalium völlig inaktiv ist, Knallgas explodieren, so zeigt er sofort nach der Explosion deutliche Jodstärkereaktion, welche Eigenschaft auch durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernen ist. Für die unbedingte Notwendigkeit der Mitwirkung des Oxyds bei der beschriebenen Gaskatalyse, bezüglich für die zur Oxydation äußerst wichtige feine Verteilung bei dieser Reaktion sprechen ferner folgende Beobachtungen. Während der gewöhnliche aktive Platinschwamm, obschon nur wenig Oxyd enthaltend, auf Knallgas wirkt (DÖBEREINER's Feuerzeug), reagiert derselbe auf Knallgas mit einem Drittel Kohlenoxyd so gut wie gar nicht, wohingegen aktiver Platinmohr unter Glühen und zuweilen Feuererscheinung die Gase verbindet. Auch Kohlenoxyd allein wird mit Sauerstoff von Platinschwamm nicht vereinigt. Schwamm verhält sich also völlig wie der von Oxyd durch Salzsäure im Kohlensäurestrom befreite Platinmohr, d. h. wie sehr schwer oxydierbares, weil zu wenig feinverteiltes, metallisches Platin. Nach sehr starkem Glühen des Schwammes oder Mohrs zur hellen Gelbglut verliert derselbe infolge völligen Verlustes von gebundenem Sauerstoff und feinteiliger Struktur seine Wirkung auch auf Knallgas.

Die Abhängigkeit der Wasserstoffperoxydkatalyse durch Platin von vorhandenem Oxyd erhellt daraus, dafs von Schwamm das Peroxyd nur schwach zersetzt wird, ebenso von dem mit Salzsäure behandelten oder geglühten Platinmohr, erst allmählich und beim Erwärmen stärker werdend, während oxydierter Mohr äußerst stürmisch darauf wirkt.

Zur Ergänzung der verschiedenen Beobachtungen über die Ähnlichkeit oder Identität des im aktiven Platinmohr vorhandenen Oxyds mit Platinoxydul oder besser Platinoxydulhydrat (Bestimmung der Absorptionswärme des Mohrs für Sauerstoff nach MOND, RAMSAY und SHIELDS, der im salzsäurelöslichen Platin enthaltenen Sauerstoffmenge, sowie des Affinitätskoeffizienten gegenüber Kohlenoxyd und Wasserstoff) wurden weitere Vergleiche zwischen den beiderseitigen übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften angestellt. Das Platinoxydulhydrat verhält sich danach dem Mohroxid in einer grossen Zahl von Fällen überaus ähnlich. In Salzsäure und Schwefligsäure ist es leicht löslich, nur spurenweise in Schwefelsäure und gar nicht

in Salpetersäure, von Wasserstoff und Kohlenoxyd ist es unter Erglühen reduzierbar zu inaktivem metallischen Platin. Es oxydiert Guajak tinktur, Diphenylamin, Alkohol, Arsenigsäure, Oxalsäure und wird von Hydroperoxyd beim Kochen vollkommen reduziert, in der Kälte trotz lebhafter Zersetzung des Peroxyds nicht merklich durch dasselbe verändert. Das Hydratwasser wird von Oxydul wie von Mohr nur sehr schwer, völlig aber erst beim Zerstören des Oxyds, also über 300°, abgegeben. Das sind in der That weitgehende Analogien, welche dafür sprechen könnten, daß ein einfaches Oxydulhydrat das wirksame Prinzip des oxydierenden Platinmohrs, das Zwischenprodukt bei der Katalyse ist, gemäß der DE LA RIVE'schen Theorie.

Dem widersprechen jedoch einige weitere Beobachtungen an dem Verhalten von Platinoxydul im Gegensatz zum Platinmohr. Hydroperoxyd wird von äußerlich dem Oxydul völlig gleichgehendem Mohr bei Anwendung gleicher Mengenverhältnisse bedeutend stürmischer zersetzt, die Reaktion ungleich schneller beendet als durch Oxydul.¹ Die vom Mohr sofort bewirkte Reduktion salpetersaurer Permanganatlösung geschieht durch Oxydul erst nach mehreren Stunden. Die Entfärbung von 5 ccm $\frac{1}{100}$ Indigschwefelsäure geht durch 0.15 g Mohr und Luft nach etwa drei Stunden, durch die gleiche Menge Platinoxydulhydrat selbst nach 8 Tagen noch nicht völlig vor sich.

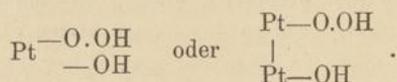
Ist es daher einerseits feststehend, daß der Sauerstoff des Platinmohrs, zum mindesten teilweise, als chemische Verbindung vorhanden ist, daß diese sehr leicht gebildet und reduziert wird, ist es weiterhin wahrscheinlich, daß sie als Oxydul oder Oxydulhydrat auftritt, so zwingt andererseits das Verhalten des Platinmohrs zu der Annahme, daß bei der Katalyse eine noch lebhafter oxydierende Verbindung entsteht als das Platinoxydul es ist. Den Schlüssel zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruches giebt die ENGLER-WILD'sche Theorie der Zwischenbildung von Peroxyd

und sekundärer Oxydbildung, sei es nach dem Schema: $A \begin{matrix} \diagup O \\ \cdot \\ \diagdown O \end{matrix} = A \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ \cdot \\ \diagup O \end{matrix}$ (wo $A = Pt_2$) oder $A \begin{matrix} \diagup O \\ \cdot \\ \diagdown O \end{matrix} + A = 2AO$ oder $A \begin{matrix} \diagup O \\ \cdot \\ \diagdown O \end{matrix} + B = AO + BO$, wobei die Sauerstoffaufnahme durch den feinverteilten Metallmohr

¹ Analog diesem Vorgang geht nach von BAEYER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 745) die Zersetzung von Äthylhydroperoxyd durch metallisches Silber sehr lebhaft vor sich, durch Silberoxyd wenig.

leichter als durch das bereits mit Sauerstoff beladene Oxydul vor sich gehen wird.

Für die Konstitution des fraglichen Superoxyds, ob $\text{Pt} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \cdot \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ oder Pt_2O_2 oder eines anderen Körpers, ist vorerst kein Anhaltspunkt vorhanden. Die große Reaktionsfähigkeit und das stets im Mohr vorhandene Wasser sprechen auf Grund neuester Erfahrungen für das Vorhandensein eines Peroxydhydrats, etwa:



Darauf, daß gerade diese Peroxydhydrate besonders reaktionsfähig sind, hat bereits der eine von uns mit WEISSBERG¹ aufmerksam gemacht, und auch nach von BAEYER'S² Untersuchungen besitzen nur die Peroxyde solcher Konstitution die stark oxydierenden Wirkungen. In der That wirkt Platin weder auf Schwefeldioxyd noch auf Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn sie völlig trocken sind,³ wahrscheinlich weil alsdann die Bildung von oxydierendem Peroxydhydrat ausgeschlossen ist.

Freilich erzeugt aktiver Mohr keine andere Peroxydreaktion als die Bläuung von neutralem Jodkalium, die Entfärbung von Kaliumpermanganat und die Zerstörung von Ozon. Weder mit Titanschwefelsäure, noch mit Chromsäure giebt er die bekannten Hydroperoxydreaktionen. Allein auch Perchromsäure, Pervanadinsäure und Pertitansäure geben kein Hydroperoxyd mit Säuren,⁴ sie entstehen im Gegenteil durch Hydroperoxyd, und Permolybdänsäure und Perchromsäure z. B. werden schon durch starkes Schütteln⁵ zersetzt, wirken also in ähnlicher Weise pseudokatalytisch, d. h. durch abwechselndes Entstehen und Vergehen, auf Wasserstoffperoxyd wie Platinmohr.⁶ Diese primäre Bildung von

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 3054; **33**, 1104.

² *Ebenda* **33**, 1578.

³ RUSSEL und SMITH, *Chem. Ctrbl.* **1900** I, 649.

⁴ Nach von BAEYER (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 745) geben auch Äthylhydroperoxyd und die CARO'sche Säure keine Titansäure- und andere H_2O_2 -Reaktionen, sondern nur Jodabscheidung aus KJ.

⁵ SCHÖNN, *J. B.* **1870**, 937.

⁶ Für Permolybdänsäure und Perwolframsäure ist dieser Verlauf der H_2O_2 -Katalyse jüngst von BRODE (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 281) bewiesen worden.

Superoxyd, das sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, zeigt sich auch bei der H_2O_2 - oder Na_2O_2 -Katalyse durch ammoniakalisches Kupferoxyd, wo zuerst gelbes Peroxydhydrat sich bildet, das während der Katalyse bestehen bleibt — sich also fortwährend neu bilden und zersetzen muß — um am Schlusse, nach Verbrauch des H_2O_2 , schon bei gewöhnlicher Temperatur zu blauem Oxyd zu zerfallen.¹ ENGLER und WEISSBERG² nehmen bei der Einwirkung von Palladium und Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls die primäre Bildung von Palladiumsuperoxyd oder dessen Hydrat an, und völlig im Einklang damit steht die Beobachtung BREDIG's,³ daß bei der Hydroperoxydkatalyse durch BREDIG'sches Platinsol zu Beginn die Aktivität bis zu einem Maximum steigt, nach der Zersetzung des Hydroperoxyds aber (durch Zerfall des Platinperoxyds) wieder fällt, aus welchem Grunde auch dieses anfängliche Steigen durch Vorbehandlung mit H_2O_2 nicht verhindert werden konnte. Ganz ähnlich verläuft dieser Prozeß nach BERTHELOT bei der Katalyse von H_2O_2 durch Silberoxyd. Superoxydbildung \longrightarrow Oxydbildung \longrightarrow Reduktion zu Metall.⁴

Für die sogenannte katalytische Zersetzung von Hydroperoxyd durch Baryt und die Alkalien hat SCHÖNE⁵ einen ähnlichen Verlauf nachgewiesen, den SCHÖNBEIN⁶ als „zweifello“ schon lange vorher, zugleich auch für Silber, vorausgesagt hatte.

Hiernach erklärt es sich sehr einfach, daß bei der leichten Bildung und Zersetzlichkeit eines Platinperoxydhydrats, die anfänglich durch die sich steigernde Reaktionswärme und infolge eines großen Überschusses von Hydroperoxyd vermehrte Menge Platinperoxyd die Katalyse beschleunigen, durch Verschwinden dieser fördernden Faktoren sich am Schluf der Reaktion dieselbe verlangsamten wird, daß aber nach wie vor der Platinmohr die Reaktion auf neutrales Jodkalium nur schwach zeigen kann und auch noch eine kleine Menge Hydroperoxyd zuletzt vorhanden sein muß.⁷ Anders dagegen verhält es sich beim Erhitzen. Es lagert sich das

¹ *J. B.* 1862, 115.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 1105.

³ *Anorganische Fermente*, Leipzig 1901, S. 56. Ebenda, S. 88, findet sich auch eine kurze Litteraturzusammenstellung über Platinkatalyse.

⁴ *Compt. rend.* 132, 897; s. auch WELTZIEN, *Lieb. Ann.* 138, 134; 140, 211.

⁵ *Lieb. Ann.* 192, 286; 193, 287.

⁶ *Journ. prakt. Chem.* [1] 37, 139.

⁷ Die Beständigkeit kleiner Mengen H_2O_2 (20 mg pro Liter) in Gegenwart von Platin ist schon von TRAUBE konstatiert worden.

Superoxyd in Oxydul um — die Reaktion auf neutrales Jodkalium verschwindet nach dem Kochen — und das Oxydul wird in der Hitze völlig von Hydroperoxyd reduziert, so daß nunmehr auch die Reaktion auf saures Jodkalium aufgehört hat, während das Hydroperoxyd gänzlich zersetzt ist.

Ebenso erklärt sich daraus der Mangel lebhafter Katalyse bei dem Fehlen von kleinen Mengen Platinsauerstoff zu Beginn der Reaktion, wie von EULER¹ und von uns beobachtet wurde, und weiter die von BREDIG² gefundene Schwächung der Katalyse durch Vorwärmen seines Platinsols infolge der von uns aus dem Schwinden der Jodkaliumreaktion beim Erhitzen geschlossenen Umlagerung oder Zersetzung. Die ebenfalls von BREDIG gefundenen „Vergiftungen“ des Platinsols sind aber zweifellos durchgehends auf chemische Einwirkungen zurückzuführen. Die Vergiftung mit Jod z. B. beruht auf Bildung unlöslichen Jodids oder Jodürs — wir fanden in der That, daß Platinmohr kleine Mengen von $\frac{1}{100}$ Jodlösung zu absorbieren vermag — die weder von Hydroperoxyd noch von Luft, wohl aber von Wasserstoff in der Hitze wieder zu Metall verwandelt werden, wodurch sich trotz dieser Giftwirkung die katalytische Bildung von Jodwasserstoff durch Platin erklärt. Die weitaus meisten dieser Platingifte sind Reduktionsmittel des wirksamen Platinoxids, oder sie lösen dasselbe auf, wie z. B. Salzsäure. Daraus erklären sich auch die Angaben BREDIG's, daß Salzsäure sehr stark inaktiviert, Schwefelsäure schwach und Salpetersäure sogar aktiv macht — wie wir zeigten, wird Platinmohr durch letztere oxydiert —, daß das Blutgift Kaliumchlorat das Platin nicht vergiftet — weil es kein Reduktionsmittel ist — und viele der anderen interessanten Reaktionen.

Besonders gestützt wird unsere Auffassung von der Zwischenbildung eines Platinperoxyds auch bei der Hydroperoxydkatalyse durch die hierbei stattfindende Sauerstoffaktivierung; denn es muß nach den bisherigen Versuchen angenommen werden, daß die mit Autoxydation verbundene Aktivierung stets auf die Bildung eines Peroxyds zurückzuführen ist. SCHÖNBEIN³ fand, daß Platinmohr wie die Blutkörperchen den Sauerstoff des Hydroperoxyds für die Oxydation von Guajakharz, wie für die des Indigos und Pyrogallols

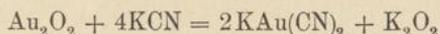
¹ Ref. *Wied. Beibl.* 24, 949.

² l. c., S. 64.

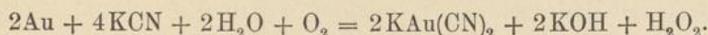
³ *Journ. prakt. Chem.* [1] 86, 83; 75, 79; 78, 90.

aktiviert. Wir beobachteten auch, daß verdünnte Salzsäure von Hydroperoxyd bei Gegenwart von Platinmohr, im Wasserbade erwärmt, zu Chlor oxydiert wurde, während in einem Parallelversuch ohne Mohr die Vorlage frei von Chlor war. Diese Reaktionen werden nach SCHÖNBEIN sämtlich auch von Platinmohr und Luft-sauerstoff erzeugt — die Sauerstoffübertragung auf Indigo ist für Palladium hierbei von TRAUBE¹ sogar quantitativ gefunden worden, so daß der Zusammenhang zwischen Aktivierung durch Luft und solcher durch Hydroperoxyd ersichtlich, und die Erscheinung auf die gleiche Ursache, Bildung von Peroxyd, zurückzuführen ist.

Auch die von BODLÄNDER² aufgeklärte Reaktion der Lösung von Gold in Cyankalium bei Gegenwart von Sauerstoff vollzieht sich hiernach sehr wahrscheinlich unter primärer Bildung von Goldperoxyd, das von Cyankalium gelöst wird. Es entsteht dabei zunächst Kaliumperoxyd, welches von BODLÄNDER zur Bestimmung mit Kalk gefällt und als Hydroperoxyd in die Reaktion eingeführt wird:



anstatt der von BODLÄNDER gegebenen Gleichung:



Die Oxydation des Goldes braucht natürlich nur ganz minimal zu sein, und BODLÄNDER selbst giebt an, daß bei feiner Verteilung die Lösung viel schneller vor sich geht — weil dann eben die Oxydation sehr beschleunigt wird.

Ebenso ist die Jodkaliumbläuung, die Diphenylaminoxidation und die Entfärbung von Pflanzenfarben durch Sauerstoff und Quecksilber (SCHÖNBEIN)³ auf ein Peroxyd bzw. ein Peroxydhydrat dieses Halbedelmetalls zurückzuführen.

Eine zweite Klasse von pseudokatalytischen Sauerstofferregern umfaßt verschiedene Oxyde und Salze von solchen (mehrwertigen) Elementen, die leicht die Valenz wechseln und infolgedessen auch leicht Sauerstoff in Peroxydbindung anlagern können. Hierher gehören in erster Reihe gewisse Oxyde und Salze von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Quecksilber, ferner minder wirksame Oxyde von Titan, Zirkon, Cer, Thor, Zinn und Molybdän, auch die Metalloide Phosphor, Kohlenstoff, das Stick-

¹ Ges. Abhdlg., S. 445, 533.

² Zeitschr. angew. Chem. 1896, 584.

³ GMELIN-KRAUT, I, 2, 22.

oxyd u. a. Eine abwechselnde Oxydation und Reduktion dieser Katalysatoren ist daher von LOTHAR MEYER¹ bei der Reaktion zwischen SO_2 und O, und verallgemeinernd auch für andere Reaktionen angenommen worden, nachdem schon vorher KESSLER² die Katalyse durch Manganoxydul auf diese rein chemische Thätigkeit zurückgeführt hatte. Es ist jedoch nicht zulässig, Oxydation zu einfachen Oxyden und Reduktion anzunehmen, da z. B. Chromoxyd nicht zu reduzieren ist zu Oxydul, und bei der Autoxydation solcher Verbindungen Aktivierungen eintreten, die nicht vom Oxyd dieser Metalle bewirkt worden sein können. So werden bei der Autoxydation von Kupferoxydul in Ammoniak Weinsäure und andere Substanzen verbrannt, und NH_3 zu NO_2H oxydiert.³ Kupfer in Ammonkarbonat aktiviert, wie wir fanden, sehr stark den Sauerstoff zur Oxydation von Arsenigsäure. Im Deaconprozefs wird Salzsäure durch Sauerstoff und Kupferchlorür oxydiert, das aus dem Chlorid in Gegenwart von Salzsäure bei lokaler schwacher Temperaturerhöhung entsteht, um sofort in ein Superoxyd verwandelt zu werden, welches leicht Salzsäure zu oxydieren vermag; denn TRAUBE⁴ hat gezeigt, dafs bei der Autoxydation von salzsaurem Kupferchlorür in Gegenwart von Wasser viel Hydroperoxyd sich bildet, das nach der ENGLER-WILD'schen Theorie aus primärem Kupferperoxyd entstehen kann. — BERTHELOT⁵ hat durch einwandfreie Versuche bewiesen, dafs bei der Autoxydation von Kupfer in Ammoniak zweimal so viel Sauerstoff vom Kupfer zur Bildung von Oxyd aufgenommen als zur Oxydation des Ammoniaks aktiviert wird. Deutlich sichtbar aber wird die Zwischenbildung von Kupferperoxyd bei katalytischen Umsetzungen durch die schon erwähnte Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf Hydroperoxyd, wobei das gelbe Kupferperoxydhydrat fortwährend sich zersetzt und wieder bildet, um nach Beendigung der Reaktion schliesslich unter Bildung von Kupferoxyd zu zerfallen.

Bei der Hydroperoxydkatalyse durch Eisenoxydul wird, wie durch Platin, nach HOPPE-SEYLER⁶ u. a. der Sauerstoff zur Oxydation von Jodkalium, Indigo, Guajakharz, Weinsäure, Zucker u. a. aktiviert, was ebenfalls auf Zwischenbildung von Peroxyd schliessen läfst.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 3060.

² *J. B.* 1863, 124.

³ TRAUBE, *Ges. Abhdlg.*, 1899, 395.

⁴ *l. c.*, S. 408.

⁵ *Ann. Chim. Phys.* [4] 1, 381.

⁶ *J. B.* 1883, 269.

Jüngst ist durch W. MANCHOT¹ dann gezeigt worden, daß bei der Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Autoxydation der Ferroverbindungen das Verhältnis des aktivierten zum gebundenen Sauerstoff ein solches ist, daß es der Primärbildung von Ferrosuperoxyd (FeO_2 bzw. Fe_2O_4) fast genau entspricht. Auch bei der Oxydation des Chromoxyduls ist Aktivierung von MANCHOT beobachtet worden, die voraussichtlich auch hier wie bei Eisen auf ein primäres Superoxyd führen wird, und diese Erkenntnis wird die Peroxydtheorie in ihrer Ausdehnung auch auf die katalytischen Aktivierungen durch Salze und Oxyde weiter festigen, die für die Technik von größter Bedeutung sind. Es sei nur an den WÖHLER-MAHLA'schen Prozeß der SO_3 -Bildung durch die Oxyde des Kupfers, Chroms und besonders des Eisens erinnert, der dem Platinkontaktverfahren vielleicht einmal ernsthaft Konkurrenz machen wird, ferner an die Oxydation des Naphthalins mit Hilfe von Quecksilberoxyd nach dem Verfahren der Bad. Anilin- und Sodafabrik zur Indigodarstellung und an den unseres Erachtens ebenfalls, wenigstens zum Teil, auf Katalyse beruhenden Vorgang in den Auer-Glühstrümpfen, deren katalytisch hauptsächlich wirksames Prinzip, das Ceroxyd² sich nach MUTHMANN³ an der Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, lebhaft oxydiert und dann Jodkalium bläut. Auch zeigt nach Versuchen des Einen von uns mit WEISSBERG ebensowohl an der Luft erhitztes Ceroxyd als auch der Rückstand eines geglühten Auerstrumpfes deutlich Jodabscheidung aus Jodkalium.

So wichtig aber auch diese Klasse der aktivierenden Katalysatoren und die der Edelmetalle ist, so reichen sie in ihrer Bedeutung doch nicht an die in der Pflanzen- und Tierwelt so überaus stark verbreitete dritte Klasse heran, an die Fermente. „Der menschliche Körper ist ein großer Katalysator,“ sagt MORITZ TRAUBE,⁴ „jedes Organ ist ein solcher, und jede Zelle aktiviert Sauerstoff.“ Die bedeutendste Bereicherung der Kenntnis dieser Vorgänge verdankt man SCHÖNBEIN,⁵ der die Ähnlichkeit ihrer Reaktionen mit denen anderer Katalysatoren, speziell des Platinmohrs, darthat — Zersetzung von Hydroperoxyd, Aktivierung des Sauer-

¹ Z. anorg. Chem. 27, 430.

² KILLING, Journ. f. Gasbel. 39, 697.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1832.

⁴ l. c., S. 397.

⁵ Journ. prakt. Chem. [1] 105, 198; 86, 83.

stoffs hierbei zur Guajakbläuung, Pyrogallolbräunung und Jodwasserstoffoxydation — und sie auch auf die gleiche Ursache, abwechselnde Reduktion und Oxydation, zurückführte, obwohl nach seiner Annahme nur die Fermente, nicht aber das Platin, wirklich oxydierbar sind.¹ Hieraus erklärt sich, daß Salzsäure und absoluter Alkohol, sowie Kochen mit Wasser die Wirkung der Fermente zerstören oder doch schwächen, gerade wie beim Platinmohr, mit dem Unterschied jedoch, daß hier Erholung, d. h. erneute Oxydation eintreten kann, dort tiefer gehende Zersetzung der organischen Substanz stattfindet. Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, vernichten, wie beim Platin, ihre vergärende, katalysierende und aktivierende Fähigkeit.² Dadurch wird die Ähnlichkeit der Fermenteigenschaften mit denen des Platins, des Typus katalytischer Aktivierung, sehr groß,³ und ihre Deutung analog derjenigen des Platins durch Zwischenbildung eines Superoxyds aus den gleichen Gründen sehr naheliegend. In der That ist diese Deutung denn auch bereits von BACH⁴ gegeben worden.

So mehren sich denn allmählich die Fälle, in denen die katalytischen Oxydationen als gewöhnliche Sauerstoffaktivierungen unter

Bildung von $A \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \cdot \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ mit reduzierbarem sekundären Oxyd erkannt werden. Ob die Reduktion dieser (hypothetischen) Superoxyde bei Metalloxydkatalysatoren ebenfalls in zwei Stadien verläuft, wie beim Platin sehr wahrscheinlich geworden ist, muß einstweilen dahingestellt bleiben. Während es der Natur des Autoxydators nach in der Klasse der Edelmetalle überaus schwer sein wird, den quantitativen Beweis für den Verlauf der Reaktion im Sinne der Peroxydtheorie zu erbringen, wird es, wie wir glauben, in der Gruppe der Halbedelmetalle eher gelingen. Die Untersuchungen darüber sind bereits im Gange. In der zweiten Klasse der aktivierenden Pseudokatalysatoren ist durch die oben erwähnte neuerdings veröffentlichte

¹ SCHÖNBEIN befindet sich hier, wie wir gezeigt haben, im Irrtum und ebenso darin, daß er neutrales Jodkalium durch Platinmohr im Gegensatz zu vielen Fermenten für nichtoxydierbar hält. (*Journ. prakt. Chem.* [1] 105, 207, Anm.)

² SCHÖNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* [1] 89, 323.

³ G. BREDIG hat in seiner erwähnten Habilitat.-Schrift über „Anorgan. Fermente“, S. 1901, den Parallelismus beider ausführlich behandelt.

⁴ *Compt. rend.* 124, 951.

Untersuchung von MANCHOT ja bereits ein sehr bemerkenswerter Fortschritt in dieser Richtung zu verzeichnen. Durch eine weitere Arbeit von MANCHOT und WILHELMS¹ „über Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze“ wird auch für die Sauerstoffaktivierung bei dem katalytischen Zerfall des Hydroperoxyds durch Ferrosulfat ein gleicher Reaktionsverlauf bewiesen, und BERTHELOT² hat das Ergebnis seiner seit mehreren Jahren durchgeführten Untersuchungen über die Hydroperoxydkatalyse durch Silberoxyd in der Sitzung der Académie des sciences vom 14. Oktober 1901 mit der Bestätigung seines früheren Resultats gefestigt, daß sich zweifellos hierbei in den ersten Perioden der Reaktion ein Silberperoxyd bildet, das sich ganz anders wie das Silberoxyd verhält.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34, 2479.

² *Compt. rend.* 132, 410, 828.

