

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

Wöhler, Lothar

1901

[urn:nbn:de:bsz:31-270196](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270196)

II, 31

Wöhler, Lothar
(1901)

(T.H. 2045)

pse

Erla

G

T 3

Die
pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung
des
Platins.

Habilitationsschrift

zur

Erlangung der *venia legendi* für anorganische Chemie

an der

Grossherzogl. Technischen Hochschule zu Karlsruhe

vorgelegt von

Dr. phil. Lothar Wöhler.

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei

1901.

II. 31

biblioth.

Die
pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung
des
Platins.

Habilitationsschrift

zur

Erlangung der *venia legendi* für anorganische Chemie

an der

Grossherzogl. Technischen Hochschule zu Karlsruhe

vorgelegt von

Dr. phil. Lothar Wöhler.

1947. S. 132

~~Abgegeben von der
Akademie d. Wissenschaften~~

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.

1901.

Bibl, Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften



Herrn Geheimerat

Professor Dr. C. Engler

in

Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Herrn Geheimrat
Professor Dr. C. Engler

Dankbekenntnis zur Verhütung



D
neuen
reine
beteili
dabei
auch d
als ein
der G
Die i
dation
bildun
im Ve
zeiche
moht
N
chem
wirku
vieru
Art d
stoffa
Dr. F
unger

Die immer mehr zu Tage tretende Einschränkung der neuen Auffassung, wonach alle katalytischen Vorgänge als reine Reaktionsbeschleunigungen durch den chemisch nicht beteiligten Katalysator aufgefasst werden, dessen Wirkung dabei unaufgeklärt bleibt, machte eine erneute Prüfung auch der alten Hypothese von der Kontaktwirkung des Platins als einer rein chemischen Affinitätsäußerung und eine Prüfung der Gründe, die ihre Beseitigung veranlassten, notwendig. Die immer häufiger bestätigte moderne Lehre der Autoxydationserscheinungen, deren Wesen durch eine primäre Peroxybildung des Autoxydatoren gekennzeichnet ist, gab dann weiter im Verein mit den in der Litteratur sich mehrenden Anzeichen einer chemischen Bindung des Sauerstoffs im Platinmohr die Veranlassung zur vorliegenden Arbeit.

Die Versuche erbrachten in der That den Nachweis dieser chemischen Bindung und machen ferner eine chemische Mitwirkung des Platins bei der katalytischen Sauerstoffaktivierung sehr wahrscheinlich. Eine Erklärung aber für die Art der Mitwirkung bietet die erwähnte Theorie der mit Sauerstoffaktivierung verbundenen Autoxydationserscheinungen.

Dem Begründer dieser Theorie, Herrn Geheimerat Prof. Dr. Engler, welchem ich diesen Hinweis auf die nahen Beziehungen zwischen den katalytischen Oxydationserscheinungen

des Platins und den mit hälftiger Sauerstoffteilung zwischen Autoxydator und Acceptor verknüpften verdanke, sei daher diese Studie gewidmet. Seiner wertvollen Ratschläge aber und des lebhaften Interesses, deren ich mich hierbei andauernd erfreuen durfte, gedenke ich noch besonders mit herzlichstem Dank.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Dr. phil. Fritz Strube, dessen experimentelle Hilfe mich bei einem grossen Teil der Versuche sachgemäss und wirksamst unterstützt hat.

Die Versuche erzielten in der That den Nachweis dieser chemischen Bindung und machen ferner eine chemische Mitwirkung des Platins bei der katalytischen Sauerstoffwirkung sehr wahrscheinlich. Eine Erklärung aber für die Art der Mitwirkung bietet die erwähnte Theorie der mit Sauerstoffaktivierung verbundenen Autoxydationserscheinungen.

Dem Begründer dieser Theorie, Herrn Gehrmann, Prof. Dr. Fagier, welchem ich diesen Hinweis auf die nahen Beziehungen zwischen den katalytischen Oxydationserscheinungen

I. Ein
1.
2.
II. Ps
1.

2.
3.
4.

5.
6.

7.

III. A
1.
2.
3.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung.	
1. Autoxydation und Sauerstoffaktivierung	1
2. Pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung im allgemeinen	14
II. Pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins	23
1. Verhalten von Platinmohr und Platinschwamm	29
a. Mohrdarstellung	29
b. Verhalten gegen Jodkalium	31
c. Verhalten gegen Säuren	33
d. Verhalten gegen Reduktionsmittel	35
e. Einfluss der Oxydbildung bei der Katalyse und Oxydierbarkeit des Platins	39
2. Sauerstoffgehalt des Platinmohrs und seines Oxyds	45
3. Die Oxydierbarkeit anderer Edelmetalle	53
4. Einwirkung von Platin und Sauerstoff auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff	57
a. Einwirkung von Platinmohr und Sauerstoff	63
b. Einwirkung von Platinoxiden	72
5. Platinkatalyse des Hydroperoxyds	77
6. Über die Platinoxide	82
a. Platindioxydhydrate und Platindioxyd	83
b. Platintetroxyd	88
c. Platinoxydul	90
7. Schlussbetrachtungen	98
a. Vergleich von Platinmohr und Platinoxydul	98
b. Die katalytische Oxydation des Platinmohrs	100
c. Die Platinkatalyse des Hydroperoxyds	103
III. Anhang.	
1. Oxyde und Salze als pseudokatalytische Sauerstofferreger	115
2. Fermente als pseudokatalytische Sauerstofferreger	120
3. Aktivierung des Wasserstoffs durch Platin	123

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	1. Vorlesung und Sammelarbeiten	2
3	2. Fortschritte der Sammelarbeiten im allgemeinen	3
4	III. Physiologische Sammelarbeiten des Jahres	4
5	1. Fortschritte von Lohmann und Lohmann	5
6	a. Fortschritte	6
7	b. Fortschritte gegen Tuberkulose	7
8	c. Fortschritte gegen Scharlach	8
9	d. Fortschritte gegen Botulismus	9
10	e. Fortschritte der Ernährung bei der Intoxikation und Oxygen	10
11	f. Fortschritte des Jahres	11
12	2. Sammelarbeiten der Physiologie und seiner Zweige	12
13	a. Die Oxydation der organischen Verbindungen	13
14	b. Ernährung von Tieren und Menschen mit ein Gemisch von	14
15	c. Ernährung von Tieren und Menschen	15
16	d. Ernährung von Tieren und Menschen	16
17	e. Ernährung von Tieren und Menschen	17
18	f. Ernährung von Tieren und Menschen	18
19	3. Physiologie des Hydroxyds	19
20	a. Über die Fäulnis	20
21	b. Fäulnisversuche mit Hämoglobin	21
22	c. Fäulnisversuche	22
23	d. Fäulnisversuche	23
24	e. Fäulnisversuche	24
25	f. Fäulnisversuche	25
26	4. Fäulnis von Tieren und Pflanzen	26
27	a. Die bakterielle Gärung des Hämoglobins	27
28	b. Die Fäulnis des Hydroxyds	28
29	IV. Abhandlung	29
30	1. Fäulnis und Sauer als physikalische Sammelarbeiten	30
31	2. Fäulnis als physikalische Sammelarbeiten	31
32	3. Fäulnis des Wasserstoffes durch Hämoglobin	32

D
aktiv
diese
der C
die S
hypot
dokum
gemein
gemein
der S
Autox
Ozon
Zusan
und
katal
Deutu
sator
und L
liess
die an
bewirk

I. Einleitung.

I. Autoxydation und Sauerstoffübertragung.

Der Zusammenhang von Autoxydation¹⁾ und Sauerstoffaktivierung wurde zuerst von Schönbein²⁾ gefunden, und diese Erkenntnis führte ihn zur Aufstellung seiner Theorie der Oxydationserscheinungen, die, wie im 18. Jahrhundert die Stahl'sche Phlogistontheorie, trotz der falschen Grundhypothese die geniale kombinatorische Gabe ihres Erzeugers dokumentiert, die gleichen Oxydationserscheinungen unter gemeinsamem Gesichtspunkte zusammenzufassen und auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen. Die Hypothese von der Spaltung des molekularen Luftsauerstoffs durch die Autoxydatoren in negativen Sauerstoff \ominus und positiven \oplus , Ozon und Antozon, ist längst widerlegt, ihre Erfolge in der Zusammenfassung und Aufklärung der langsamen Oxydation und der damit verbundenen Sauerstoffaktivierung, in der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds³⁾ und in der Deutung der Wirkung von Oxydationsfermenten als Katalysatoren⁴⁾ sind unbestritten. Der hohe Reiz, seinen Lieblings- und Lebensgedanken zur allgemeinen Anerkennung zu bringen, liess Schönbein immer neue scheinbare Beweise für die

¹⁾ Traube (Ber. d. d. chem. Ges. 15, 663) nennt Autoxydation die durch freien passiven Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur bewirkte Oxydation.

²⁾ Verh. Basl. naturw. Ges. 1858, N. F. II. 113. J. pr. Ch. (1) 99, 14.

³⁾ Verh. Basl. naturw. Ges. 1859. N. F. II.

⁴⁾ J. pr. Chem. (I) 105, 198.

„Polarisierung“ der Sauerstoffmolekel bringen, sei es durch den Nachweis der Bildung von Hydroperoxyd und andern Autozoniden bei der Autoxydation vieler anorganischer¹⁾ und organischer Substanzen, besonders Terpentin,²⁾ durch die Katalyse des Hydroperoxyd-Autozonids vonseiten der Ozonide (Blei- und Mangandioxyd u. a.), sei es durch den Nachweis des Zusammenhangs von Autoxydation und Aktivierung³⁾, oder von „Ozonübertragung“, und ebenso der katalytischen Hydroperoxydzersetzung durch gährungsfähige Fermente, mit der Katalyse des anorganischen „Urbilds aller Gährung“,⁴⁾ des Platins. Ist auch der Zweck dieser Bemühungen nach dem heutigen Stande unserer Erkenntnis nicht erreicht worden, so war er doch die Veranlassung für eine eminent grosse Zahl von äusserst wertvollen qualitativen und qualoquantitativen Versuchen, die wir Schönbein verdanken, so dass die fast vergessene Litteratur darüber eine wahre Fundgrube wissenschaftlicher Goldkörner ist, besonders wichtig und bedeutungsreich, da die Fragen über die Wirkung seines „chemischen Helden“, des Sauerstoffs, welche Schönbein ein halbes Menschenalter bewegten, von neuem und intensiver als je in den wissenschaftlichen Arbeiten unserer Zeit pulsieren.⁵⁾

Zu Schönbeins Ansichten, nach dem Stande vorge-rückterer Erkenntnis modifiziert, bekannte sich in der Folge Hoppe-Seyler,⁶⁾ der die nahen Beziehungen zwischen Autoxydation und Sauerstoffübertragung darthat, die Ursache

¹⁾ Basl. Verh. IV, 3.

²⁾ Ebenda IV, 468.

³⁾ Basl. Verh. II, 368; IV, 591; 788; 799.

⁴⁾ Ebenda II, 9; 43; 280. III, 181; 317.

⁵⁾ Ein ebenso anregender und unterhaltender wie helfender Wegweiser darin ist soeben in der Kahlbaum-Schaer'schen Biographie Chr. Fr. Schönbeins erschienen (Leipzig 1901) als ein neuer Beitrag zu den geistvollen Monographien Georg W. A. Kahlbaum's über das Leben unserer chemischen Geisteshelden.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1551; 16, 117; 22, 2217. Z. f. phys. Chem. 10, 35.

aber, wie Schönbein, in der Spaltung der Sauerstoffmolekel sah, die durch nascierenden Wasserstoff, Phosphor, Eisenoxydul u. a. reduzierende Substanzen herbeigeführt worden sein sollte, und deren einer Teil an den reduzierenden Körper gehen, deren anderer als aktiver Sauerstoff wirken würde.¹⁾ Das zuweilen dabei entstehende Hydroperoxyd sah er als ein sekundäres Oxydationsprodukt des Wassers durch den aktiven Sauerstoff an.

Diesen experimentell nicht ausreichend begründeten Anschauungen widersprach sehr entschieden M. Traube.²⁾ Er wies mit Recht auf die Schönbein'schen Versuche hin, wonach Sauerstoffaktivierung auch durch Substanzen bewirkt wird, die keinen Wasserstoff entwickeln, die auch keine Reduktionsmittel sind, z. B. Platin, Palladium,³⁾ Kupfer, Terpentinöl, und zeigte auch, dass Hydroperoxyd aus Wasser, auch durch die stärksten Oxydationsmittel, nicht entstehen kann, vielmehr ein Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls ist und sich daher selbst leicht oxydiert, dass also Sauerstoffmolekeln bei gewöhnlicher Temperatur nicht spaltbar sind.⁴⁾ Dagegen nimmt Traube bei allen Autoxydationen Spaltung von Wassermolekeln an, deren H_2 mit den O_2 -Molekeln der Luft H_2O_2 bildet, so dass also der ganze Luftsauerstoff erst Hydroperoxyd als primäres Zwischenprodukt, nicht, wie Hoppe-Seyler annimmt, als Nebenprodukt, erzeugen muss,

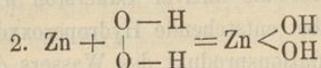
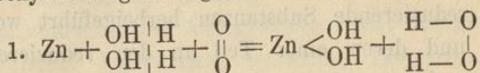
¹⁾ Brodie, J. B. 1850, 248; Clausius, Pogg. Ann. 103, 644; 121, 256; Löw, Z. f. Chem. N. F. 6, 610 und neuerdings van 'tHoff, Z. f. phys. Chem. 16, 441; 22, 34, nehmen gleichfalls Spaltung der Sauerstoffmolekel an.

²⁾ Ges. Abh. nach dem Tode des Verf. herausg. v. H. u. W. Traube, Berlin 1899, S. 393—538.

³⁾ Die entgegenstehenden Versuche Hoppe-Seylers am Palladium wurden mit stark ausgeglühtem Blech vorgenommen, das nach meinen Beobachtungen nur sehr wenig aktiv ist.

⁴⁾ l. cit. S. 434.

das sekundär von den leicht oxydablen Metallen unter Hydroxydbildung zum grössten Teil zerstört wird:¹⁾



Daraus folgert Traube²⁾ weiter, dass der häufig stattfindende Autoxydationsprozess an sich nicht mit der weit selteneren Aktivierung des Sauerstoffs verknüpft³⁾ ist, wie Schönbein und Hoppe-Seyler⁴⁾ annehmen, dass vielmehr bei der Autoxydation „fast der gesamte, in den meisten Fällen aller aufgenommene Sauerstoff auf den autoxydablen Körper selbst übergeht, im Gegensatz zu den durch einen Sauerstoffüberträger bewirkten Verbrennungsprozessen, bei denen der gesamte in Aktion tretende Sauerstoff von dem anwesenden bradoxydablen Körper allein in Beschlag genommen wird“. Die Ursache dieser Aktivierung sieht Traube in einer unaufgeklärten Eigentümlichkeit weniger überhaupt nicht oxydierbarer Stoffe, nämlich der rein katalytisch wirkenden Edelmetalle. Die wenigen Fälle gleichzeitiger Autoxydation und Aktivierung, wie die bei Gegenwart von Palladiumwasserstoff und Kupfer sich abspielenden, führt Traube auf Zwischenbildung von Hydroperoxyd zurück, dessen Sauerstoff⁵⁾ sowohl, wie der Luftsauerstoff durch das sekundär

¹⁾ l. c. 557; die gleiche Ansicht entwickelt neuerdings Nef, Lieb. Ann. 298, 296 und F. Haber, Z. f. Elektrochem. VII, 445.

²⁾ l. c. 426/7.

³⁾ Von Traube wird dies bewiesen durch die lebhafteste Autoxydation von Kupfer in Ammoncarbonatlösung, die ohne Oxydation des Carbonats zu Nitrit erfolgen soll. Dieser Vorgang bedarf wahrscheinlich eines sehr hohen Oxydationspotentials; denn Ammoniak oxydiert sich hierbei, und Arsenigsäure wird, wie ich fand, sogar sehr lebhaft und vollständig oxydiert.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1920.

⁵⁾ l. c. 441.

entstehende Palladiummetall zu lebhaften Oxydationen aktiviert wird, beziehentlich auf die Bildung von Kupferoxyd, das ebenfalls katalytisch aktivierend wirken soll. Die in diesem Rahmen nicht Platz findende Autoxydation von Phosphor, bei dem er aber auch schon ein Oxydationsprodukt als aktivierendes Prinzip annimmt, von Benzaldehyd, Triaethylphosphin, Kohlenwasserstoffen, insbesondere Terpentin, und vielen anderen, hauptsächlich organischen Substanzen, welche mit starker Sauerstoffaktivierung vor sich geht, erklärt Traube durch „Mitwirkung des Sonnenlichts“,¹⁾ oder er lässt sie unaufgeklärt. Dieser schwache Punkt der Traube'schen Oxydationstheorie wurde zum Angriffspunkt für ihre Gegner und führte zu ihrem Fall, den die Unmöglichkeit noch beschleunigte, die Autoxydation bei Abwesenheit von Wasser durch sie zu erklären.²⁾

M. Traube hatte bereits den Schönbein'schen³⁾ Versuch bestätigt, wonach im ersten Stadium der Blei- und Zinkautoxydation ebensoviel Molekel Hydroperoxyd als Metall-oxyd entstanden, hatte dies aber nach seiner erwähnten Auffassung zu erklären versucht. Van t'Hoff⁴⁾ und Jorrissen⁵⁾ zeigten nun weiter, dass bei der Autoxydation von Phosphor das Verhältnis von aktiviertem Sauerstoff zu dem von der aktivierenden Substanz selbst aufgenommenen annähernd ein einfaches sei, bei Triaethylphosphin und Benzaldehyd fast genau sich verhalte wie 1:1, woraus ein Zusammenhang von Autoxydation und Aktivierung sich unzweideutig erkennen lässt.

¹⁾ l. c. 444/6.

²⁾ In seinen letzten Lebensjahren hat M. Traube (l. c. 574) übrigens die Möglichkeit einer direkten Sauerstoffaufnahme zugegeben die Sache aber für noch nicht genügend geklärt gehalten.

³⁾ J. pr. Chem. (1) 93, 24.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 16, 441; s. a. Schönbein, J. pr. Chem. (1) 55, 11.

⁵⁾ Ebenda 22, 34.

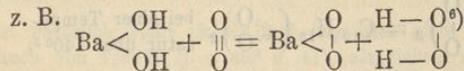
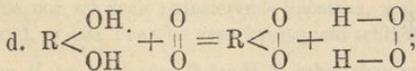
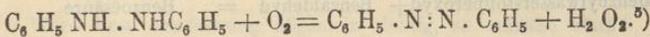
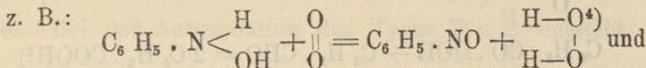
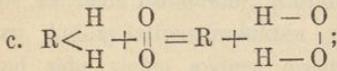
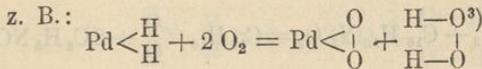
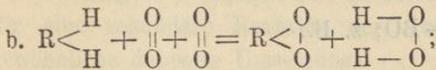
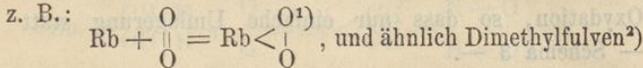
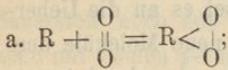
C. Engler¹⁾ endlich klärte durch gemeinsame Arbeiten mit W. Wild, J. Weissberg und W. Frankenstein diese Beziehungen auf, indem er feststellte, dass „bei Autoxydationsprozessen nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen werden unter primärer Bildung von Superoxyden“ (oder bei Gegenwart von Wasser den viel aktiveren Superoxyhydraten), Substanzen, welche, wie das Hydroperoxyd, ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen (Acceptoren) abgeben, indem sie selbst (die Autoxydatoren) hierbei in normale einfache Oxyde übergehen. Die Grösse dieser Oxydationsfähigkeit ist natürlich ganz verschieden und hängt von der Beschaffenheit des Autoxydatoren und des Acceptors ab. Demnach ist der „aktivierte Sauerstoff nicht in Gestalt freier Atome, sondern als chemisch gebundener, wenn auch leicht abspaltbarer Sauerstoff vorhanden“. Der Beweis für diesen Verlauf der Autoxydation mit hälftiger Sauerstoffverteilung wurde am Triaethylphosphin und am Benzaldehyd, beim Terpentin und am Dimethylfulven durch quantitative und einwandfreie Bestimmungen erbracht, für Amylen, Hexylen und einige andere Kohlenwasserstoffe ein ähnlicher Verlauf durch quantitative Versuche sehr wahrscheinlich gemacht. Zugleich wurde die Oxydation auch bei Abwesenheit von Wasser²⁾ und von Sonnenlicht³⁾ erwiesen, wenn auch die Beschleunigung der Prozesse durch beide Faktoren zweifellos ist.

Die Autoxydation eines Körpers wird danach in ihren verschiedenen Möglichkeiten durch folgende vier Schemata wiedergegeben :

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1669; 31, 3046—59; 33, 1090—1111; 34, 2933. Fast gleichzeitig und unabhängig von C. Engler wurde eine ähnliche Anschauung von A. Bach (C. rend. 124, 951) entwickelt.

²⁾ C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3050.

³⁾ Jorrissen, Z. f. phys. Chem. 22, 46.



Die sekundäre Umwandlung des nach a, b und d entstandenen Peroxyds geht nach folgenden drei Möglichkeiten vor sich: entweder durch häftige Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffs, sei es an dritte Körper, Acceptoren, — es ist das die

1) Erdmann und Köthner, Lieb. Ann. 294, 66.

2) C. Engler u. Frankenstein, Ber. d. d. chem. Ges., 34, 2935.

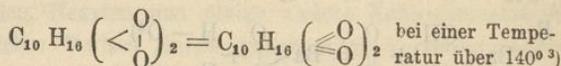
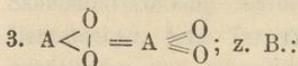
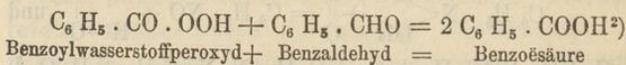
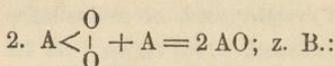
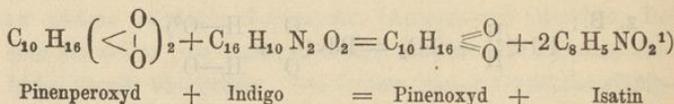
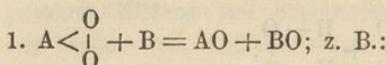
3) C. Engler, ebenda 33, 1104.

4) E. Bamberger u. Baum, ebenda 33, 113.

5) Manchot u. Herzog, Lieb. Ann. 314, 196; 316, 318 u. 331.

6) C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1106.

Sauerstoffaktivierung nach Schema 1 —, sei es an die Ueberträger, die Autoxydatoren, selbst, wobei neue Moleküle derselben oxydiert werden — Schema 2 — oder aber durch innere Oxydation, so dass nur einfache Umlagerung statt hat — Schema 3 —.



Die Hydroperoxydbildung bei der Autoxydation ist, wie Traube⁴⁾ ganz richtig sagt, nicht etwa eine Sauerstoffübertragung auf Wasser; denn Wasser ist nicht oxydierbar, sondern im Gegenteil, wie Traube glaubt, leicht zersetzlich, und er erklärt sie als eine mit der Autoxydation eng verknüpfte Reaktion ergänzender Verwandtschaft, da weder mit

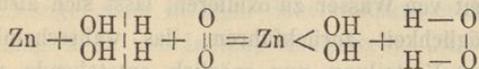
¹⁾ C. Engler, ebenda 33, 1092.

²⁾ v. Baeyer u. Villiger, ebenda 33, 1582.

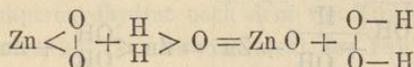
³⁾ C. Engler, ebenda 33, 1100; 34, 2935.

⁴⁾ l. c. 412.

Sauerstoff noch mit Wasser allein das Zink reagiert, wohl aber mit beiden gemeinsam:¹⁾



C. Engler²⁾ dagegen hält die Bildung von Hydroperoxyd für eine sekundäre Reaktion der Autoxydation, für eine gewöhnliche doppelte Umsetzung:

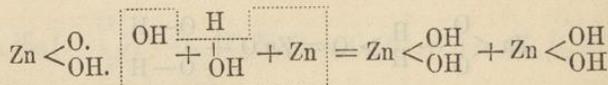


wie sie beim Rubidium-, Kalium- und Natriumperoxyd, sowie den Autoxydationsprodukten von Pinen, Triäthylphosphin und sehr vielen andern organischen Peroxyden beobachtet wurde. Bei der Autoxydation des Typus $\text{R} < \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ entsteht

¹⁾ Wäre diese Anschauung allgemein richtig, so müssten starke Reduktionsmittel am meisten Hydroperoxyd erzeugen. Kupferchlorür, eine nur schwach reduzierende Substanz, giebt aber sehr viel Hydroperoxyd, so dass Traube ganz konsequent schliesst, dass die Verwandtschaft von H_2 im H_2O zum O des H_2O schwächer wäre als zum $\begin{array}{c} -\text{O} \\ | \\ -\text{O} \end{array}$ im $\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array}$. Das ist natürlich nicht richtig und lässt sich nicht vereinbaren mit dem auch von Traube (l. c. 408 u. 411) als richtig anerkannten Satz Weltziens, dass H_2 im H_2O_2 viel weniger fest gebunden ist als im Wasser, und H_2O_2 grade deshalb stark reduziert. Es ist jedoch die Möglichkeit zuzugeben, dass speziell zwischen Zn , $\text{Zn} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$, H und $\begin{array}{c} \text{OH} \cdot \text{H} \\ \text{OH} \cdot \text{H} \end{array}$ sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, den bei der Autoxydation hinzutretender molekularer Sauerstoff stört unter Hydroperoxydbildung (vergl. dazu Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1471). Dafür spricht der Umstand, dass nach Traube (l. c. 522) auch durch das $\text{H}_2 =$ absorbierende Palladium dieser Gleichgewichtszustand in der Richtung der Zinkoxydhydratbildung gestört wird. Es bildet aber auch Kupfer, Zinn und Magnesium in Alkali, und Aluminium in Ammoniaklösung, wo also Wasserstoffbildung ausgeschlossen ist, beim Luftdurchleiten Hydroperoxyd, Aluminium in Alkali, wo also Wasserstoff entwickelt wird, dagegen nicht (Kappel, Arch. d. Pharm. [3] 20, 574; 24, 897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3053.

das Hydroperoxyd als primärer und direkter Vorgang. Die von Traube nachgewiesene Unfähigkeit des Zinks, sich bei Abwesenheit von Wasser zu oxidieren, lässt sich alsdann auf die Unmöglichkeit zurückführen, das wahrscheinlich bei nicht feiner Verteilung nur spärlich entstehende und das übrige metallische Zink nicht weiter oxydierende Zinkperoxyd in das stark oxydierende Peroxyhydrat umzuwandeln:



Auf die besonders starke Aktionsfähigkeit der Peroxyhydrate machten zuerst C. Engler und J. Weissberg¹⁾ aufmerksam, und auch nach v. Baeyers²⁾ Untersuchungen werden die zweiseitig substituierten Peroxyde erst reaktionsfähig durch Hydrolyse zu Peroxyhydraten. Da Zinkperoxyhydrat nach R. Haass³⁾ Untersuchungen gegen Wasser ziemlich beständig ist — es entsteht aus Zinkhydroxyd und Hydroperoxyd —, so ist es begreiflich, dass sich nur eine minimale Menge Hydroperoxyd bildet, und ebenso verständlich nach obiger Gleichung ist die von Traube für eine Folge der Wasserspaltung angesehene Bildung von Zinkhydroxyd, anstatt Zinkoxyd, bei der Autoxydation. Es wäre auch denkbar, dass in wässriger Lösung die O₂-Molekel zur Hälfte aufgespalten ist zu $\begin{array}{c} -\text{O} \\ | \\ -\text{O} \end{array}$, wodurch die Anlagerung

leichter vor sich gehen wird, ebenso wie Engler⁴⁾ als Ursache der Oxydationsbeschleunigung im Sonnenlicht diese Aufspaltung der Valenzen annimmt, die auch von Boden-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3054 u. 33, 1104.

²⁾ Ebenda 33, 1574.

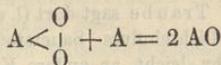
³⁾ Ebenda 17, 2254.

⁴⁾ Ebenda 33, 1109, s. a. Bodländer, Langsame Verbrennung 1899, S. 391, 400 u. 405.

stein¹⁾ für die Beschleunigung der Jodwasserstoffzersetzung im Sonnenlicht wahrscheinlich gemacht ist.

Der Mangel einer heftigen Sauerstoffaktivierung für die Verbrennung z. B. von Indigo, Kohlenoxyd, Oxalsäure, bei der Autoxydation von Zink — eine schwache Oxydation von Indigo bei der Zinkoxydation konstatierte übrigens Traube²⁾ — erklärt sich aus der weit leichteren Oxydierbarkeit des Zinks als des Kohlenoxyds und der Oxalsäure durch das primäre Zinkperoxydhydrat nach dem von Engler gegebenen obigen Schema 2. Da, wo das nicht der Fall ist, wie bei der Autoxydation des Kupfers, tritt in der That lebhaftere Sauerstoffübertragung ein: Ammoniak wird nach Berthelot hierbei zu Nitrit verbrannt, in Ammoncarbonatlösung konnte ich durch Kupfer Arsenigsäure zu Arsensäure oxydieren, s. Abschn. III, Kap. 1. Zink aktiviert Sauerstoff nicht in ammoniakalischer Lösung,³⁾ weil es dabei reduzierenden Wasserstoff entwickelt,⁴⁾ was Kupfer nicht thut. In saurer Lösung tritt allerdings auch durch Kupfer keine Aktivierung ein,⁵⁾ weil dort das Kupferperoxydhydrat Hydroperoxyd bildet, dessen Peroxydsauerstoff nur mässig aktiv ist.

Dass Moritz Traube auf dem Irrtum einer allgemeinen Wasserspaltung bei der Autoxydation und der vermeintlichen Unabhängigkeit von Sauerstoffaufnahme und -Übertragung so lange beharren konnte, erklärt sich daraus, dass die zur experimentellen Behandlung von ihm gewählten Objekte, nämlich die unedlen Schwermetalle Zink, Blei und Eisen, gerade einen extremen glatten Fall des Schemas darstellen



¹⁾ Z. f. phys. Chem. 22, 33.

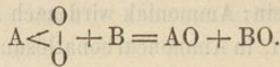
²⁾ l. c. 401 u. 521.

³⁾ Traube, l. c. 401.

⁴⁾ Derselbe, 418.

⁵⁾ Derselbe, 401.

Die Umwandlung geht hier entsprechend der sehr leichten Oxydierbarkeit des Autoxydators durch das Superoxyd äusserst schnell vor sich, und von dem Superoxyd oder seinem Hydrat, von seiner aktivierenden Wirkung oder dem Umsetzungsprodukt mit Wasser sind daher nicht mehr als Spuren zu bemerken, im Gegensatz zu den erwähnten andern Beispielen, Benzaldehyd, Terpentin u. s. w., bei deren Autoxydation, je nach der geringeren oder grösseren Oxydierbarkeit des Autoxydators bei gewöhnlicher Temperatur, mehr oder weniger Peroxyd fassbar oder durch seine aktivierende Wirkung mit hälftiger Sauerstoffteilung nachweisbar wird, dem Schema entsprechend



Die Möglichkeit, das Peroxyd zu beobachten, hängt davon ab, dass die Superoxydbildung mit grösserer Geschwindigkeit verläuft, als die sekundäre Oxydation.¹⁾ In allen diesen Fällen bleibt aber ein Teil des Sauerstoffs bei dem Autoxydator zurück. Er wird zu gewöhnlichem Oxyd, und seine Wirksamkeit hört nach dieser einmaligen Aktivierung auf.²⁾

¹ Engler, l. c. 33, 1100.)

²⁾ Traube hat schon 1858 in seiner „Theorie der Fermentwirkungen“ beim Terpentin und Benzaldehyd auf die Thätigkeit der Autoxydatoren hingewiesen, den aufgenommenen aktiven Sauerstoff bei Abwesenheit von Acceptoren auf sich selbst, auf Moleküle des Autoxydators zu übertragen, eine Reaktion, an welcher C. Engler (l. c. 31, 3052 u. 33 1093) jüngst durch elegante quantitative Versuche bei verschiedenen Temperaturen den Zusammenhang von Autoxydation und Aktivierung gezeigt hat, und die hierdurch zu einer Hauptstütze seiner Autoxydationslehre geworden ist. Traube sagt dort (l. c. 93): „Terpentin besitzt die Eigenschaft, unter Lichteinfluss Sauerstoff aufzunehmen; diesen Sauerstoff vermag es sehr leicht an andere Körper ohne Mithilfe des Lichtes abzugeben. Bei gewöhnlicher Temperatur hat dieses Öl die Eigenschaft, den aufgenommenen Sauerstoff ohne innere Veränderung seiner Substanz zu behalten; wird es erhitzt, so tritt derselbe, wenn kein anderer Körper gegenwärtig ist, an die Bestandteile des Öles selbst, wodurch dieses natürlich von da ab die Fähigkeit verliert, fernerhin oxydierend zu wirken. Ähnlich wie Terpentinöl verhält sich Bitter-

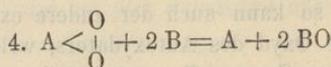
Wie in dem von Traube untersuchten extremen Falle die Autoxydation fast ohne sichtbare Sauerstoffaktivierung vor sich geht, so kann auch der andere extreme Fall eintreten, dass das Oxyd des Autoxydators, welches nach hälftiger Abgabe des Sauerstoffs zurückbleibt, oder auch das durch innere Umlagerung entstandene Dioxyd, von dem Acceptor weiter reduziert wird, so dass auf diese Art der aufgenommene gesamte Sauerstoff übertragen wird, die Aktivierung daher scheinbar ohne Autoxydation vor sich geht. Dieser Vorgang tritt dann ein, wenn die freiwerdende Energie bei der Sauerstoffanlagerung und auch diejenige der Umlagerung des primären Produkts, nach Schema 1 oder 3 (S. 8) der Oxydation, kleiner ist als die bei der darauffolgenden

mandelöl. Wird dieses letztere im Sonnenlicht mit Luft geschüttelt, so nimmt es Sauerstoff auf, verwandelt sich in eine Verbindung, die nichts anderes sein kann als Benzoylwasserstoffoxyd und die Fähigkeit in hohem Grade besitzt, andere Stoffe, Guajak tinktur, Indiglösung, Jodkalium, sofort zu oxydieren. Bleibt das Benzoylwasserstoffoxyd nur kurze Zeit sich selbst überlassen, so überträgt es den aufgenommenen Sauerstoff an einen seiner eigenen Bestandteile, auf den mit dem Benzoyl verbundenen Wasserstoff, und es entsteht Benzoëssäure, die die Fähigkeit, oben genannte Stoffe zu oxydieren, nicht mehr besitzt.“

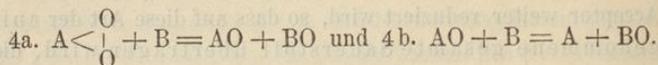
Es ist bedauerlich, dass Moritz Traubes Abhandlungen ihrer Zeit nicht die gebührende Beachtung fanden, und gar zu schnell der Vergessenheit anheimfielen. So mag es gekommen sein, dass Traube selbst ein Vierteljahrhundert später sich der Bedeutung der erwähnten Beobachtungen für die Lehre der Autoxydationserscheinungen nicht bewusst wird, vielmehr auf Grund der späteren (1882/3) Versuche an den Metallen die oben skizzierte Theorie von der Wasserspaltung bei der Autoxydation aufstellt, während er die früher für „höchst interessant“ gehaltenen Beobachtungen Schönbeins am Terpentinöl und Benzaldehyd als nebensächlich unaufgeklärt lässt.

Das in Berlin bei Ferd. Dümmler erschienene kleine Werk ist in den neu herausgegebenen „Gesammelten Abhandlungen“ Moritz Traubes auf S. 68—147 abgedruckt, und die durch vollendete Klarheit und strengste Logik ausgezeichneten Gedanken des vortrefflichen Experimentators, der den ganzen Zusammenhang zwischen Fermenten und anorganischen Katalysatoren bereits kennt, der gegenwärtig durch Bredigs Arbeiten über „anorganische Fermente“ wieder aktuelles Interesse gewinnt, bergen sehr viel des Interessanten und Anregenden.

Reduktion statthabende, und er lässt sich durch folgendes neue Gesamtschema ausdrücken:



oder bei Unterscheidung des Zwischenstadiums:



Der Autoxydator regeneriert sich also dabei ganz oder auch nur teilweise, je nach der grösseren oder geringern Geschwindigkeit, mit der das Zwischenoxyd (AO) sich reduziert, welches im ersten Stadium der Übertragung entsteht. Dabei lassen sich in der Hauptsache drei Arten von Sauerstoffüberträgern (A) unterscheiden:

I. Die Edelmetalle und Halbedelmetalle, und bei der leichten Zersetzbarkeit ihrer hierbei als Zwischenoxyde entstehenden Oxyde naturgemäss auch diese.

II. Die Oxyde und Salze solcher Elemente, insbesondere vieler Metalle, welche infolge leicht wechselnder Valenz durch leichten Übergang von verschiedenen Oxydationsstufen ineinander zur Anlagerung von Sauerstoffmolekel disponiert sind.

III. Die Oxydationsfermente oder Oxydasen des tierischen und pflanzlichen Organismus.

2. Die pseudokatalytische Sauerstoffübertragung.

Viele der durch ebengenannte drei Gruppen bewirkten Prozesse wurden bisher infolge der fortgesetzten Regenerierung der Überträger, und ihrer damit verbundenen fast unbegrenzten Wirksamkeit, als katalytische angesehen. Nach der von Ostwald¹⁾ gegebenen Definition ist die reine Katalyse — z. B. die negative Katalyse allgemein²⁾, die Zucker-

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 15, 706; 29, 190; 34, 511.

²⁾ Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. S. 518 u. Z. f. phys. Chem. 26, 493.

invertierung durch Säuren, die autokatalytische Invertierung¹⁾, die Veresterung u. a. — die Beschleunigung eines langsam verlaufenden umkehrbaren chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes ohne Änderung des Gleichgewichts, proportional der Konzentration des Katalysators, und setzt daher auch für die Umkehr des Vorganges eine Beschleunigung durch den gleichen Katalysator voraus. Bei den Sauerstoffübertragungen, welche durch Einschaltung von Zwischenreaktionen ermöglicht werden, wird in der Regel eine Beschleunigung des umgekehrten Vorganges ausgeschlossen sein und ist auch noch nicht beobachtet worden.²⁾ Viele von ihnen — z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, Indigo und Sauerstoff — verlaufen auch, trotzdem sie stark exothermischer Natur sind, ohne Katalysator und bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst, wenigstens nicht messbar während einer absehbaren Versuchszeit,³⁾ so dass für solche Katalysen nunmehr besser die von J. Wagner⁴⁾ in einer sehr lesenswerten Arbeit „über den Einfluss der Katalysatoren“ vorgeschlagene Bezeichnung Pseudokatalyse anzunehmen ist, worunter Reaktionen verstanden werden sollen, welche Verwirklichung oder Beschleunigung (Umsatzvergrößerung) durch den Umweg über eine oder mehrere Zwischenreaktionen erfahren. Natürlich muss das Endprodukt der gesamten Arbeitsleistung positiv sein⁵⁾, während

¹⁾ Euler, ebenda 32, 348.

²⁾ Nach Deville (J. B. 1863, 27) wird Wasser in einer Platinröhre auch nahe dem Platinschmelzpunkte nicht zersetzt.

³⁾ Es giebt auch Reaktionen, die von Platin in ihrer Geschwindigkeit nicht nur, sondern auch in ihren Produkten geändert werden. So entstehen nach Reiset u. Millon (J. B. v. Berz. 24, 28) aus Ammoniumnitrat ohne Platin beim Glühen bekanntlich Stickoxydul, mit Platin aber Stickstoff und Salpetersäure. Ebenso geben Harnstoff und Weinsäure beim Erhitzen ganz andere Produkte mit Platin wie ohne dasselbe.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 28, 78.

⁵⁾ Hüfner, J. pr. Chem. (2) 10. 395.

jedoch in einzelnen Perioden der Effekt auch negativ sein darf¹⁾.

Moritz Traube²⁾ hat bereits in seiner erwähnten Theorie der Fermentwirkungen die Ansicht vertreten, dass die Wirkung der katalytischen Sauerstoffübertragung — er nennt den Vorgang Sauerstoffdialyse — auf abwechselnde Oxydation und Reduktion zurückzuführen ist. Er sagt darüber: „Befindet sich neben einem Körper A, der die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff aus der Luft direkt aufzunehmen, ein Körper B, dem diese Fähigkeit abgeht, der aber das Vermögen besitzt, den bereits oxydierten Körper A zu reduzieren, so erfolgt allemal eine Dialyse, d. h. die Oxydation einer unbegrenzten Menge von B an der Luft durch Vermittlung einer kleinen Quantität A“. Als Grund für die Erscheinung, den Sauerstoff auffallend leichter anzuziehen, als andere Körper es thun, nennt Traube³⁾ den verschwindend kleinen „molekulären Widerstand“ von A gegen den Ausgleich seiner Affinitäten, der bei B gegenüber Sauerstoff sehr gross ist; denn bekanntlich⁴⁾ kann aus den energetischen Bedingungen eines Gebildes allein die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abgeleitet werden.

Euler⁵⁾ giebt den Mangel an reaktionsfähigen Ionen als Grund an, wodurch auch die begünstigende Wirkung des Wassers als bestjonisierender Substanz ihre Erklärung findet — z. B. bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff — so dass der Katalysator nur ein Jonenvermehrer ist; ähnlich nimmt Bodländer in seiner sehr gründlichen Monographie „Über langsame Verbrennung“⁶⁾ als Ursache katalytischer Oxydation, wenigstens bei den Edelmetallen und Mangandioxyd, eine Fähigkeit der Katalysa-

¹⁾ van 'tHoff, Vorlesungen I, 208.

²⁾ l. c. 92.

³⁾ l. c. 135.

⁴⁾ Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II, 2, 295.

⁵⁾ Z. f. phys. Chem. 36, 663.

⁶⁾ Stuttgart, 1899, S. 395, 421 u. 431.

toren an, die Sauerstoffmolekel in Atome zu spalten, bei der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds aber die Atome zu Molekeln zu vereinigen, um sie dann als Gas zu entbinden.

Ostwald¹⁾ nennt den rätselhaften Widerstand, den metastabile selbst stark exothermische Systeme, wie Aluminium und Sauerstoff, Methan und Sauerstoff, oder Knallgas ihrer Umwandlung entgegensetzen, den passiven, ohne damit freilich eine Erklärung geben zu wollen, und er fasst die Aufgabe des Katalysators bei Überwindung dieses passiven Widerstandes als die eines Schmiermaterials²⁾ auf. Dieser sehr zutreffende Vergleich legt einen Schluss auf die Art katalytischer Oxydation als einer gewöhnlichen chemischen Affinitätswirkung nahe. Lläuft eine Axe a in einem Lager b, so ist zur Berechnung der Energieverhältnisse die Reibung zwischen a und b ein wichtiger Faktor, der sich sofort ändert bei Anwendung eines Schmiermittels, da dann nur noch die geringere Reibung von a und b gegenüber dem Schmiermittel zur Berechnung kommt. Im Knallgas ist die Reibung zwischen a und b der passive Widerstand. Bei Einführung des Katalysators Platin als Schmiermaterial ist nicht mehr der passive Widerstand zwischen a und b, sondern der zwischen a und Platin und der zwischen Platin und b vorhanden, und wenn diese kleiner sind als der zwischen a und b, so kann sich nunmehr der Vorgang abwickeln, trotzdem die freie Energie nur die gleiche ist wie vorher, d. h. es geht die Reaktion von Platin und Sauerstoff und die von Platinsauerstoff und Wasserstoff vor sich, anstatt der einfachen Knallgasvereinigung.

Die enorme Beschleunigung, welche solche Reaktionen durch Pseudokatalyse, also durch Einschaltung von Zwischenreaktionen erfahren, wird natürlich nur verständlich, wenn diese Zwischenreaktionen viel schneller sich abspielen als

¹⁾ Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) II, 1. 514, 517 u. II, 2. 295.

²⁾ Grundlinien d. anorg. Chem. (1900) S. 110.

der direkte Vorgang, d. h. wenn sie ohne den passiven Widerstand verlaufen und daher der Energiezufuhr entbehren können, welche metastabile Systeme zur Umwandlung bedürfen. Diese notwendige Energiezufuhr kann sehr klein sein, bei Knallgas nur ein winziger Funke, nur so viel, um die Temperatur lokal bis zu der Höhe zu steigern, dass der passive Widerstand, der von der Temperatur abhängig ist, an diesem Punkte gleich null wird. Durch die bei der Reaktion frei werdende Wärme werden dann weitere Molekel auf diese Temperatur gebracht, so dass der Katalysator bei genügend exothermischen Reaktionen nur zu Beginn seine Wirksamkeit zu entfalten braucht. Der Vorgang ist vergleichbar im Prinzip mit der Hefner-Alteneck'schen Differentialbogenlampe oder noch besser mit dem Nernst'schen Glühlichtregulator, wo durch Nebenschlussaktion die Hauptleitung solange erwärmt wird, bis ihr Widerstand gegen den Stromdurchgang gebrochen und durch weitere Erwärmung allmählich sogar geringer geworden ist als der im Nebenschlusse, worauf die Wirkung des letzteren aufhört. Dieses Bild zeigt zugleich, dass die Aktion des Hauptorgans sich zu der des Nebenorgans in jedem Moment addieren muss, zeigt aber auch, dass die des ersteren anfangs praktisch zuweilen gleich null sein kann, wenn auch die Erfahrung zu der Auffassung führt, dass alle, ihren energetischen Verhältnissen nach möglichen Umsetzungen eines Systems auch wirklich erfolgen müssen, allerdings mit unbekannter und zuweilen unmerklicher Geschwindigkeit.

Die in umfassender Verallgemeinerung zuerst von Traube gegebene Deutung der katalytischen Sauerstoffübertragung als abwechselnder Oxydation und Reduktion war speziell für die Knallgaswirkung des Platins schon vor Traube von dela Rive¹⁾ vertreten worden, während

¹⁾ Pogg. Ann. 46, 490.

sie von Schönbein¹⁾, ebenfalls vor Traube, aber nach de la Rive für die Hydroperoxydkatalyse durch Alkalien und Silber als „zweifellos“ angenommen und am Bleidioxyd später²⁾ bewiesen worden war. Weitere Stützpunkte für diese Anschauung wurden dann von Brodie,³⁾ Bayley⁴⁾ und Weltzien⁵⁾ geliefert, besonders aber durch Schönes⁶⁾ quantitative Bestimmungen der Hydroperoxydzersetzung durch Baryt und Alkalien erbracht. Die Annahme abwechselnder Bildung und Zersetzung von Zwischenoxyden bei der Platin-katalyse des Hydroperoxyds wurde zuerst von Fairley⁷⁾ gemacht.

Dass superoxydartige Zwischenprodukte bei der Aktivierung des Sauerstoffs entstehen, ist nicht nur überaus häufig durch den Nachweis dieser Produkte sicher gestellt, sondern es ist in einigen Fällen sogar durch ihre quantitative Bestimmung und selbst durch ihre Isolierung der Verlauf der Reaktion im Sinne der obigen Ausführungen bewiesen worden.⁸⁾ Diese Erscheinung hat auch durchaus nichts Ungewöhnliches, sie entspricht im Gegenteil völlig der sehr wichtigen Ostwald'schen Stufenregel,⁹⁾ nach welcher „bei chemischen Vorgängen im weitesten Sinne von den möglichen Produkten nicht die beständigsten zuerst entstehen, sondern

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 37, 139.

²⁾ J. pr. Chem. (1) 86, 98.

³⁾ Pogg. Ann. 120, 319.

⁴⁾ J. B. 1879, 180. — Für die Hydroperoxydzersetzung durch Platin nahm Bayley allerdings im Gegensatz zu dieser chemischen eine physikalische Katalyse an.

⁵⁾ Lieb. Ann. 133, 152.

⁶⁾ Ebenda 192, 236; 193, 287.

⁷⁾ J. B. 1877, 207.

⁸⁾ jüngst wieder am Hexylen und Dimethylfulven von C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2939; s. a. Biltz, ebenda 33, 2295; Bamberger, ebenda 115; Manchot, ebenda 1742 und Lieb. Ann. 314, 179, 193; u. 316, 318 u. 331.

⁹⁾ Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) II 2, 444/5/7 u. 478. — Z. f. phys. Chem. 22, 307; 34, 252.

grade die unter den vorhandenen Umständen unbeständigsten, also die zunächst liegenden, mit dem geringsten Verlust an freier Energie erreichbaren“. „Hiernach wird man also auf das vorübergehende Auftreten eines Zwischenproduktes auch dann schliessen können, wenn es sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht nachweisen lässt“, sei es, dass sein Dissociationspunkt unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegt oder aus einem andern Grunde. Dieser Satz, dessen Wahrheit uns die Natur auf Schritt und Tritt erkennen lässt, hat den weitblickenden Schönbein¹⁾ bereits viel beschäftigt. „Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen“, sagte er, „dass, wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zu Stande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, so auch eine Mitte haben, so dass die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlusszene eines aus mehreren Akten bestehenden chemischen Dramas sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen Sauerstoffs mit dem Valerylaldehyd findet erst die lockere Vergesellschaftung des (aktivierten) Sauerstoffs mit dem Aldehyd, und schliesslich die Umsetzung dieser beiden Materien in Baldriansäure statt, während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff sozusagen Knall und Fall mit einander zu der genannten Säure sich verbinden lässt, ohne irgend welche Zwischenvorgänge anzunehmen. Dass man bisher die letzteren nicht beachtet hat, rührt hauptsächlich von der in vielen Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der verschiedenen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindungen Platz greifen, so dass nichts zwischen Anfang und Ende derselben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, dass die Kenntnis der angedeuteten Vorgänge

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 105, 228.

zum Ganzen der Wissenschaft eben so gut gehöre, als diejenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ungleich leichter als die ersteren sich ermitteln lassen“.¹⁾

Es liegt daher nahe, die oben erläuterte Theorie der Sauerstoffaktivierung bei der Autoxydation auf die sog. katalytische Sauerstoffübertragung auszu dehnen und eine kontinuierliche Folge von Zwischenreaktionen bis zur jeweiligen Regenerierung des Autoxydators anzunehmen. Zwar widerspricht es der atomistischen Affinitätshypothese, dass ein Körper B, der den Sauerstoff fester bindet als ein Körper A, und diesem sogar den Sauerstoff zu entziehen vermag, sich schwerer an der Luft oxydieren soll als A,²⁾ die Thatsache dieses passiven Widerstands aber ist feststehend und ziemlich häufig. So zeigt Cyanammonium ihn auch gegenüber Schwefel, den es nur aus Ammoniumsulfid, nicht direkt aufnimmt, wie Wasserstoff den Sauerstoff nur aus einem Platinoxyd oder -peroxyd, nicht direkt sich aneignet. Traube³⁾ nennt es ein „eigentümliches Affinitätsgesetz, dass die Leichtigkeit, mit der Körper freien Sauerstoff aufnehmen, durchaus nicht in Relation mit dem Grade ihrer Affinität zu demselben steht. Diejenigen Stoffe, die mit grösster Schnelligkeit an der Luft sich oxydieren, geben denselben sehr leicht an andere ab, während gerade oft solchen Körpern, die eine

¹⁾ Die Annahme einer Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen und Wiederabsplaltung unter Zwischenbildung dritter, bei vorhandenen Umständen nicht beständigen Körper, ist besonders in der organischen Chemie der letzten Jahre ungeheuer oft gemacht worden (Wegscheider, Z. f. phys. Chem. 34, 302), und Nef (Lieb. Ann. 298, 227) vertritt diese Anschauung neuerdings in ausgedehntester Weise. Gemeinsam mit mir zeigte V. Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2572), dass Aluminiumchlorid die durch diese Eigenschaft bedingten Umlagerungen bei methylierten Säureamiden in sehr instruktiver Weise zeigt.

²⁾ Ostwald, Programm der phil. Fakultät, Leipzig, 97/98 u. Z. f. phys. Chem. 2, 347.

³⁾ l. c. 93.

energische Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, die Fähigkeit der direkten Oxydation abgeht. Diese Verhältnisse sind so klar und einfach und durch die vielfältigsten Erscheinungen in helles Licht gesetzt, dass man kaum begreift, weshalb man noch zu andern Theorien bei solchen Erscheinungen seine Zuflucht nehmen konnte, denen offenbar dasselbe eben dargelegte Affinitätsgesetz zu Grunde liegt“. Traube¹⁾ zeigte auch an den Fermenten, dass sie sich thatsächlich an der Luft oxydieren, und dass die Zwischenstufen nicht nur blosse Zustände, sondern wirkliche chemische Verbindungen sind.

Da von einem stöchiometrischen Verhältnis der Zwischenprodukte hierbei nicht die Rede sein kann, wie bei den mit sehr augenfälliger Autoxydation verbundenen Aktivierungen, bei welchen die entstandenen Oxyde des Autoxydatoren sehr beständig sind, so muss man sich mit dem qualitativen Nachweis kleiner Mengen dieses Oxyds begnügen, in Verbindung mit dem weitem Nachweis, dass in der That das entstandene Oxyd unter den obwaltenden Umständen nicht, oder doch nicht in grösserer Menge sich bilden oder bestehen kann.

1) I. c. 99; 118.

Die Annahme einer Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen und Wiederabspaltung unter Zwischenbildung letzter bei verschiedenen Umständen nicht bestehenden Körper, ist besonders in der organischen Chemie für letztere Jahre eingehend erörtert worden (W. Traube, Z. f. phys. Chem. 24, 302; und N. v. L. J. Ann. 236, 227) vertritt diese Anschauung besonders in ausgedehntester Weise. Gemäss dem mit mir v. Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2472) dass Aluminium durch die durch diese Eigenschaften bedingten Umsetzungen bei mehrfachen Stufen in sehr unvollständiger Weise sein.

²⁾ Oswald, Programm der phil. Facultät, Leipzig, 27. 05. n. N. 1. phys. Chem. 2, 347. I. c. 98.

II. Die pseudokatalytische Stoffübertragung des Platins.

An den klassischen Beispielen der Katalyse, der Knallgasvereinigung und der Hydroperoxydzersetzung durch Platin, soll versucht werden, den Nachweis für den Verlauf der Reaktion im Sinne der bisherigen Ausführungen zu erbringen.

Der passive Widerstand, den die äusserst exothermische Reaktion der Wassersynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff ihrer Verwirklichung bei gewöhnlicher Temperatur entgegensetzt, kann nur durch einen Katalysator überwunden werden, der nach van 't Hoff¹⁾ dabei die Aufgabe hat, die Atomverschiebungshindernisse aus dem Weg zu räumen, nach Hüfner²⁾ die Spannkkräfte auslösen soll, nach Ostwald³⁾ den Weg vom Zustand höherer in denjenigen niederer Intensität unter fortwährender Abnahme der freien Energie bahnen muss. Dieser Weg führt nun aber anfangs über Stufen, die zweifellos nur durch Erhöhung des Intensitätsfaktors zu erreichen sind, und diesen rätselhaften Widerstand beseitigt der Katalysator, indem durch seine Gegenwart ein anderer Weg, über das Platinperoxyd und das daraus entstehende Oxyd, eingeschlagen wird, Reaktionen, welche widerstandslos, d. h. von selbst verlaufen.

Die Hypothese von der abwechselnden Oxydation und Reduktion des Platins hierbei stellte, wie erwähnt, zuerst

¹⁾ Vorlesungen I, 206—212.

²⁾ J. pr. Chem. (2) 10, 152.

³⁾ Lehrb. d. allg. Chem. II 1, 514

de la Rive¹⁾ auf. „Platin und wahrscheinlich die übrigen Metalle dieser Klasse, sind nicht mehr als unoxydierbar anzusehen“, führt er an der Hand von Versuchen aus, durch Wechselstrom²⁾ Platindrähte zu oxydieren, „sie überziehen sich anodisch mit einer oberflächlichen Oxydschicht. Bei wechselweiser Oxydation und Reduktion geht Auflockerung oder gar Pulverisierung vor sich, wie sie auch bei der katalytischen Alkohollampe erhalten wird“. De la Rive hielt auch schon die Beobachtungen Faradays über die Inaktivierung des Platinschwamms durch H_2S , HCl , PH_3 , AsH_3 , CO , C_2H_4 , SO_2 und NH_3 für eine Reduktions-, die Reaktivierung mit konz. Salpetersäure für eine Oxydationserscheinung, und wies nach, dass alle Metalle diese abwechselnde Oxydation und Reduktion durch Luft und Wasserstoff zeigen und daher Knallgas verpuffen, wenn auch erst bei höherer Temperatur wie Platin.³⁾ Die Annahme einer Gasverdichtung lehnt auch Schönbein⁴⁾ für die Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Platin ab, zu Gunsten einer Oxydation des Metalls.

(Traube⁵⁾) sprach sich dann klar für dieselbe Ansicht aus und bejahte, auf Grund vorhandener Versuche anderer über die grosse Absorptionsfähigkeit des Sauerstoffs durch Platin gegenüber anderen Gasen, und der Reduzierbarkeit des Platinoxids durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (Thénard und Dulong), die beiden Fragen der Oxydierbarkeit des Platins durch Sauerstoff und der Reduzierbarkeit des entstandenen Produkts durch Wasserstoff. Er nahm aber dabei eine Spaltbarkeit des Sauerstoffmoleküls, die er sonst für überaus schwer hält, durch Platin und Palladium

¹⁾ Pogg. Ann. 46, 490.

²⁾ Kellner (Chem. Centralbl. 1899 I 17) hat die Absorption kleiner Mengen Säure und Base durch Platinelektroden beobachtet, und Beetz (J. B. 1878, 138) die anodische Bildung einer braunen Oxydschicht.

³⁾ s. a. Döbereiner, Schweigg. J. 34, 91 (1822).

⁴⁾ J. pr. Chem. (1) 75, 101.

⁵⁾ l. c. 95/6.

an, und Bodländer,¹⁾ Euler,¹⁾ Haber¹⁾ und Bose¹⁾ folgen ihm neuerdings darin, ohne indessen, ebenso wie Traube, diese äusserst merkwürdige Eigenschaft zu begründen. Die von Traube²⁾ erkannte sehr grosse Ähnlichkeit des Platins mit den Verwesungs- oder Oxydationsfermenten, die den Sauerstoff nur ganz schwach gebunden enthalten, ihn aber mit Begierde aufnehmen, veranlasst ihn zu dem verallgemeinernden Schluss, dass katalytische Sauerstoffübertragung „jedemal durch aufeinanderfolgende Oxydation und Reduktion bewirkt wird, und dies überhaupt die einzig mögliche Art der Sauerstoffdialyse ist“. Traube schliesst dann weiter, dass die organischen Fermente und das anorganische Ferment Platin dem Ideal eines Sauerstoffüberträgers am nächsten stehen, als Körper, die ohne Spur eines molekulären Widerstands nur so viel Affinität zum Sauerstoff besitzen als gerade hinreicht, um ihn zu verdichten, nämlich zu einer Verbindung, und die nicht durch überschüssige Affinität der Reduktion dieser Verbindung einen neuen Widerstand entgegensetzen.

Berthelot³⁾ nimmt ebenfalls auf Grund von thermochemischen Versuchen Zwischenbildung wirklicher chemischer Verbindungen des Platins an (Suboxyde), und endlich machen es die ausgezeichnet sorgfältigen Beobachtungen aus jüngster Zeit von Mond, Ramsay und Shields⁴⁾ über die Occlusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platin überaus wahrscheinlich, dass diese Gase in chemischer Bindung im Platin vorhanden sind, dass solche Zwischenverbindungen also wirklich unter den Bedingungen der Katalyse in beschränkter Menge entstehen und bestehen können. Es ist ja bekannt, dass Platin bei gewöhnlicher Temperatur grössere

¹⁾ Litt. s. a. anderer Stelle.

²⁾ l. c. 96, 99, 145, 333.

³⁾ Chem. Centralbl. 1882, 457; 1895 I, 9.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 19, 25; 25, 657. Eine Litteraturzusammenstellung über die Gasocclusion findet sich bei Bose, Z. f. phys. Chem. 34, 710.

Mengen Sauerstoff zu absorbieren vermag — von Döbereiner¹⁾ wurde es als Oxyrrhophon (Sauerstoffgassauger) bezeichnet —, und dass solcher Mohr die beste katalytische Wirkung auf Knallgas zeigt, dass reduzierende Gase, nicht aber z. B. Stickoxyd oder Luft, der Wirkung des fein verteilten Platins, je nach der Leichtigkeit ihrer Oxydierbarkeit, sehr schaden, dass aber solch untaugliches Platin durch Behandlung mit konz. Salpetersäure wieder brauchbar wird. Faraday²⁾ fand, dass auch Platinblech nach der Verwendung als Anode sehr stark Knallgas verband, und dass dies auf oberflächliche Oxydation, die B. Neumann³⁾ bei Metallanoden in Salzlösungen allgemein annimmt, zurückzuführen ist. Liebig⁴⁾ hat zudem beobachtet, dass der im Vakuum getrocknete Mohr an der Luft sogar unter Erglühen den Sauerstoff aufnimmt. Nach Elster und Geitel⁵⁾ geht die elektrische Verstäubung von Platindrähten nur in oxydierenden Gasen vor sich, nach R. W. Hall⁶⁾ vermindert sich in oxydierenden, nicht in reduzierenden oder indifferenten Gasen, beim Erhitzen des Platins, unter Platinspiegelbildung an den Wänden, das Gewicht desselben, wie auch Iridium im Porzellanofen sich völlig verflüchtigt (Bildung von Pt O_4 und Ir O_4 entsprechend dem flüchtigen Os O_4 ?).

Mond, Ramsay und Shields fanden, dass bei 100° getrockneter Mohr etwa 100 Volumen Sauerstoff absorbiert, bei 4—5 mal grösserem Druck nur um $8\frac{1}{2}$ Volumen mehr, so dass der absorbierte Sauerstoff nicht den Gasgesetzen gehorcht. Sie fanden weiter, dass beim Erhitzen bis auf 360° fortdauernd neuer Sauerstoff aufgenommen wird, den er im

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 1, 114.

²⁾ Ostwalds Klassiker 87, 29 und 31; Henry, Berz. J. B. 17, 81; Dulong u. Thénard, ebenda 4. 64.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 14, 220.

⁴⁾ Pogg. Ann. 17, 102.

⁵⁾ Wied. Ann. 31, 126; 37, 319; 40, 181.

⁶⁾ J. Amer. chem. soc. 22, 494.

Vakuum erst bei noch höherer Temperatur, vollständig aber erst bei Rotglut wieder abgibt, und dass bei der Absorption des Sauerstoffs durch Platinmohr eine Wärmemenge sich entwickelt, die der von Thomsen gefundenen Bildungswärme des Platinoxydulhydrats ganz auffallend genau entspricht.

Demgegenüber glaubt E. Bose¹⁾ in allerneuester Zeit, in einer ausführlichen Arbeit über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase, für den Platinsauerstoff einen einfachen Lösungsvorgang annehmen zu sollen. Platinschwarz absorbiert indessen viel lebhafter Sauerstoff als Platinblatt, und wenn auch von Mond, Ramsay und Shields durch einen Versuch gezeigt worden ist, dass Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd ungefähr gerade so stark absorbiert werden von Mohr, wie Sauerstoff, so ist andererseits die Indifferenz gegen Kohlendioxyd und Stickstoff festgestellt, und für Kohlenoxyd übrigens die chemische Bindung von Lunge und Harbek²⁾ bewiesen worden, so dass höchstens für Schwefeldioxyd und Wasserstoff (vergl. dazu S. 123) eine Lösung angenommen werden darf. Wenn aber Bose meint, dass „ausser durch die Edelmetallnatur³⁾ des Platins die Annahme einer chemischen Verbindung durch die Leichtlöslichkeit des Platinhydroxyduls in Chlorwasserstoffsäure sehr unwahrscheinlich gemacht wird, während bekanntermassen sauerstoffhaltiges Platin darin völlig beständig ist“, so möge aus Folgendem ersehen werden, inwiefern dies den Thatsachen entspricht.

Experimenteller Teil.

In diesem experimentellen Teil mögen zuerst neben einigen Beobachtungen bei der Darstellung von Platinmohr die Ver-

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 34, 707; vergl. dazu Ostwald, Grundriss 3. Aufl. S. 337.

²⁾ Z. f. anorg. Chem. 16, 58; s. a. Berthelot, chem. Centralbl. 1901 I, 771.

³⁾ Eine ähnliche Anschauung neueren Datums s. in Z. f. phys. Chem. 31, 163; dagegen vergl. French, Chem. News 81, 292.

suche über die oxydierende Wirkung von Mohr und Schwamm gegen Jodkalium folgen und weiterhin diejenigen über ihr Verhalten zu verdünnten und konzentrierten Säuren, besonders über die teilweise Löslichkeit des Mohrs in Salzsäure und die Oxydierbarkeit des Platins durch Salpetersäure. Anschliessend daran sollen die Wirkungen von Reduktionsmitteln auf fein verteiltes oxydiertes Platin, wie organische Substanzen, Ammoniak und Arsenigsäure beschrieben, und schliesslich der Einfluss der Oxydation des Platins bei der Katalyse und die Oxydierbarkeit des Platins in den verschiedenen Verteilungsformen und mit verschiedenen Oxydationsmitteln gezeigt werden.

Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Platinmohr, sowohl des durch Reduktion mit organischen Substanzen (Formaldehyd) gewonnenen, wie solchem, der frei von organischen Bestandteilen ist, wird sich daran anreihen. Sie führte bei dem reinsten Mohr nach dem Resultat einiger Analysen zur vorläufigen Annahme einer Platinoxydulverbindung im Mohr. Eine analoge Oxydierbarkeit der übrigen Edelmetalle lässt nach der bezüglichen Litteratur — wie das gezeigt werden soll — eine Oxydierbarkeit des Platins auch erwarten.

Es ist sodann versucht worden, durch vergleichende Einwirkung von Platinmohr und Sauerstoff einerseits, Platinoxydul und -oxyd andererseits auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, aus dem Verhältnis der jeweils oxydierten Gasmengen auf die Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit des Mohroxides mit dem bekannten Platinoxydul oder -oxyd zu schliessen. Die Versuche führten zu dem Ergebnis, soweit sie sich überhaupt als vergleichsfähig erwiesen, dass eine wesentliche Verschiedenheit in der Wirkung von Mohr und Platinoxydul hierbei nicht besteht.

Die weiterhin folgende Untersuchung über die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Platinmohr zeigt deutlich eine

chemische Mitwirkung des Mohroxyds bei dieser Reaktion und lässt auch hierin eine grosse Ähnlichkeit zwischen Oxydul und Mohroxyd erkennen. Im Zusammenhang damit und mit den vorhergenannten Versuchen sind dann alle bekannten Platinoxide bezüglich ihrer Eigenschaften mit dem Mohroxyd verglichen worden, wobei sich herausstellte, dass überhaupt nur zwei Oxide des Platins, das Oxydul, PtO , und das Platindioxyd, PtO_2 , existieren, und dass allein das Oxydul, oder besser das Oxydulhydrat, in Aussehen und Eigenschaften dem Oxyd des Platinmohrs sehr ähnlich ist.

Bei einigen Reaktionen tritt indessen ein sehr deutlicher Unterschied zwischen beiden hervor, der zur Annahme eines stärker oxydierenden Oxydes im Mohr neben Platinoxidul führt und seine Erklärung findet durch Übertragung der Engler'schen Theorie einer Peroxydzwischenbildung bei Oxydationen auf die Platinkatalyse des Knallgases und des Hydroperoxyds. In einer Schlussbetrachtung wird diese Möglichkeit dann eingehende Erörterung finden.

I. Verhalten des Platinmohrs¹⁾ und Platinschwamms.

a. Platinmohr-Darstellung.

Der Metallmohr wurde nach O. Loews²⁾ Vorschrift dargestellt aus 25 g Platinchlorid, 35 g (45 %igen) Formaldehyd und 25 g Natron (aus Metall). Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen an der Luft bläut der Mohr neutrale Jodkaliumstärke, und zwar umsomehr, je länger derselbe der Luft ausgesetzt, und besonders stark, wenn er lange Zeit bei Wasserbadtemperatur an der Luft getrocknet war. Die Reaktion wird beim Ansäuern mit Schwefelsäure unvergleichlich stärker, ein Zeichen, dass zwei verschiedene Oxide darin vorhanden sind.

¹⁾ Über die Schreibweise „der Platinmohr“, nicht „das Platinmoor“ vergl. Gerdes, Chem.-Ztg. 22 I, 57.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 289.

Bei der Mohrdarstellung wird nach Zugabe des Alkalis zum klaren Gemisch von Platinchlorid und Formaldehyd die ganze Flüssigkeit allmählich dunkel bis tiefschwarz und setzt sich nur sehr langsam ab, schneller beim Durchleiten von Sauerstoff. Die dem Luftzutritt ausgesetzte Oberfläche wird zu einer zusammenhängenden metallischen Haut, die zuweilen zerreisst und schwer niederfällt, worauf sich eine neue metallische Haut bildet u. s. f., so dass schliesslich das sehr fein verteilte schwarze Pulver von grösseren hautartig dünnen metallischen Platinblättchen durchsetzt ist. Bei Zusatz von zu wenig Alkali wurde einige Male keine Dunkelfärbung bemerkt, und erst nach Tagen schied die klare Lösung völlig metallische Platinhaut ab, frei von schwarzem Pulver. Bei Zugabe von grossem Alkaliüberschuss fällt dagegen das gesamte Platin sofort und als tiefschwarzes, aber weniger fein verteiltes Pulver aus, und ist frei von metallischen Blättchen.

Dass auf die Metallhautbildung der Sauerstoff der Luft von Einfluss ist, geht aus folgendem Versuch hervor. In dem in Fig. 1 Tafel I wiedergegebenen, auf S. 36 beschriebenen U-Apparat wurde mit Alkali das Platin ausgefällt, nachdem er zuvor mit Wasserstoff gefüllt war. Die Lösung färbte sich ebenfalls tiefschwarz und setzte sich auch allmählich ab — Erwärmung, wie sie bei Darstellung an Luft zu beobachten ist, trat hierbei nicht ein — die darüber stehende Flüssigkeit blieb aber drei Wochen hindurch undurchsichtig schwarz, ohne dass eine Spur metallischer Haut sichtbar wurde. Sobald man am unteren vordern Hahn die schwarze Flüssigkeit abliess und der Luft aussetzte, wurde sie an der Oberfläche sofort metallisch, und nach 3—4 Stunden war über dem schwarzen, von Metallblättchen durchsetzten Niederschlag eine klare gelbe Lösung. Da der Mohr weder, noch die Blättchen gleich nach dem Auswaschen auf Jodkalium reagieren, so vermute ich, dass die Oberfläche sich oxydiert, zugleich dadurch zur zusammen-

hängenden Haut wird, die aber durch den Aldehyd sich wieder zu Metall reduziert. Nach kurzem Stehen an der Luft nimmt dies, wenn es gut ausgewaschen ist, Sauerstoff auf und reagiert nunmehr auf Jodkalium.

Noch eine weitere Beobachtung, die ich gelegentlich der Mohrdarstellung machte, möchte ich erwähnen. Wird die tiefschwarze Platinflüssigkeit, welche drei Wochen im Wasserstoff gestanden hat und nicht mehr viel Platin enthält, mit Äther im Scheidetrichter geschüttelt, so setzt sich das gesammte Platin augenblicklich als scharf abgegrenzte Haut zwischen Äther und wässriger Flüssigkeit ab, die beide hell und völlig klar sind. Die schwarze Lösung wird aber auch beim Kochen mit Salzsäure völlig klar, und das Platin löst sich auf — ohne Säure scheidet sich Platin als Mohr ab —, so dass die Löw'sche Annahme einer organischen Platinverbindung darin nicht unwahrscheinlich ist. Auch mit Essigsäure scheidet sich aus der schwarzen Lösung Platin ab.

b. Verhalten gegen Jodkalium.

Der an der Luft auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzte Platinmohr ist sehr aktiv. Er oxydiert, was Schönbein bereits fand, Indigo, Guajak tinktur und auch, wie ich erwähnte, entgegen Schönbein¹⁾, neutrales Jodkalium. Platinschwamm giebt die Jodstärkebläuung nur schwach, heftig vor dem Gebläse geglühter gar nicht. Die Eigenschaft der Jodstärkereaktion verliert der Mohr durch vierstündiges Erhitzen auf 260° in einem mit Kohlendioxyd gefüllten und dann evakuierten Gefäss nicht. Durch sehr häufiges Waschen mit kaltem und heissem Wasser verschwindet die Reaktion ebenfalls nicht, wohl aber nach stundenlangem Kochen mit Wasser. Ob dies durch einfache Dissoziation der Sauerstoffverbindung geschieht, oder durch Umlagerung, also innere Oxydation, muss dahin gestellt bleiben.

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 105, 207 Anm.

Nach mehrtägigem Stehen des trockenen Mohrs an der Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt er die Reaktion wieder von neuem.¹⁾ Salpetrigsäure war im Waschwasser in keinem Falle nachweisbar.²⁾ Auch durch Erwärmen mit Natron verliert der Mohr seine Reaktion auf neutrales Jodkalium, nicht die auf saures; doch ist auch hier bei im Filtrat weder Salpetrigsäure noch Hydroperoxyd nachweisbar. Die Prüfung wurde mit Ferrosulfat, Permanganat, Indigo und dem jüngst von Erdmann³⁾ empfohlenen amidonaphtoldisulfosauren Natron ($C_{10}H_4.OH.NH_2.[SO_3.Na_2]$) vorgenommen, das auf Nitritmengen, die Jodkaliumstärke kaum noch bläuen ($\frac{1}{100}$ mg), mit deutlich roter Farbe reagiert. Die Diphenylaminreaktion darf nicht benutzt werden, da sie auch von Platinoxiden bewirkt wird, und die äusserst fein verteilten Oxyde in Spuren, die mit blossen Auge nicht erkennbar sind, durch ein doppeltes gehärtetes Filter auch nach mehrmaligem Auskochen hindurchgehen, und nun nach einiger Zeit das Diphenylamin schwach bläuen. Nicht fein verteiltes Platin, wie Schwamm, oder mit Salzsäure, besser durch Glühen, inaktivierter Mohr, gehen nicht durch das Filter, und ihre beim Auskochen mit Wasser erhaltene Filtrate geben daher mit Diphenylaminschwefelsäure keine Bläuung, sie selbst reagieren damit in der Masse, als sie noch Oxyd enthalten. Durch Destillation von 0,36 g eines sehr aktiven Mohrs mit Essigsäure im Kohlendioxidstrome nach Fresenius⁴⁾ konnte im Destillat Salpetrigsäure mit Permanganat, Jodkalium und Phenylendiamin ebenso wenig nachgewiesen werden.

¹⁾ Die Jodausscheidung verschwindet wieder, wenn sie nur schwach ist, vielleicht infolge Absorption durch Platin (s. S. 37) oder weiterer Oxydation des Jods zu Jodsäure durch Peroxyd, wie es auch z. B. durch Persulfat (Chem. Centralbl. 1901 I, 558) geschieht.

²⁾ vergl. dazu Löw, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1443.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 210.

⁴⁾ Z. f. analyt. Chem. 12, 427.

Durch mehrtägiges Stehen über Natronkalk im evacuierten Exsiccator wird der Mohr in seiner Reaktion nicht verändert. Die oxydierende Wirkung gegen Jodwasserstoff bleibt selbst nach tagelangem Kochen mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure unverändert stark.¹⁾

c. Verhalten gegen Säuren.

Die Schwefelsäure vermag dem Mohr (0,1 g) Platin nur in minimalsten Spuren zu entziehen — Platinschwamm giebt nichts ab —, so dass, nach dem Verdampfen des Filtrats und Lösen des geglühten Rückstandes in Königswasser, mit Zinnchlorür nur sehr schwache Gelbfärbung eintritt, kolorimetrisch etwa $\frac{2}{100}$ mg Platin in 15 ccm Lösung entsprechend, während schon $\frac{1}{10}$ mg Platin bei dieser schärfsten Platinreaktion rote Färbung erzeugt. Bei der mehrfachen Wiederholung dieser Operation wurden übrigens niemals auch nur die geringsten Spuren Platin mehr gelöst, obwohl die Reaktion gegen saures Jodkalium unverändert und die gegen neutrales nur dann verschwunden war, wenn man mit Schwefelsäure längere Zeit gekocht hatte. Die sehr geringen Mengen Platin im ersten Schwefelsäurefiltrat mögen daher mit der Oxydation des Platins nichts zu thun haben und sind infolge feinsten Verteilung durch das Filter gegangen.

Verdünnte Salzsäure dagegen löst beträchtliche Mengen, 10—15%, aus dem aktiven Mohr. Die schwarze Suspension wird dabei sofort klar. Der nicht lösliche Rückstand enthält kein fein verteiltes Platin mehr, er ist grobkörnig, kompakt, und setzt sich aus der klaren gelben Lösung sofort schwer zu Boden, das fein verteilte Platin war oxydiert und wurde fortgelöst. Der von löslichem Oxyd befreite Rückstand wirkt daher auf saures Jodkalium nicht mehr

¹⁾ Beim Überleiten von Luft über schwach glühenden Platinmohr wird dagegen Salpetrigsäure gebildet, wie ich in Bestätigung der Versuche von Illosva (Ber. d. d. chem. Ges. 23. Ref. 86) fand.

und ist unlöslich in Salzsäure, wenn bei den Lösungsversuchen Sauerstoff völlig ausgeschlossen wird, was freilich ziemlich schwierig ist, weil die Salzsäure Luft enthält und bei Einwirkung dieser sehr leicht Platin von Salzsäure gelöst wird. Der Versuch wurde in dem schon erwähnten U-Apparat, Fig. 1, Tafel I, vorgenommen und zwar im Salzsäurestrom, der über das in Wasser suspendierte Platin geleitet wurde, welches Wasser vorher mit Salzsäure unter Kochen gesättigt war. Auch Schwefligsäure löst bei schwachem Erwärmen Platin aus dem Mohr, und grobkörniges, inaktives, unlösliches Platin bleibt, wie nach der Behandlung mit Salzsäure, zurück.

Verdünnte Salpetersäure löst ebensowenig Platin aus Mohr wie Schwefelsäure, und geradeso verhält sich reine chloridfreie Salpetrigsäure. Konz. Salpetersäure oxydiert Platinmohr, Platinschwamm weniger leicht, aber ein wenig selbst blankes Platinblech.¹⁾ Wird mit Salzsäure oft ausgekochter und gegen Jodkalium völlig inaktiver Mohr in Kohlendioxyd mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Kohlendioxyd mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) erwärmt, so enthält er Oxyd und giebt nach dem Auswaschen bei Luftabschluss kräftige Jodstärkereaktion. Der vorher körnige Mohr sieht nach dieser Operation wieder fein verteilt und mohrig aus. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes geschah hier, wie im Folgenden, durch Glühen in einem Glaser'schen Verbrennungsofen im Luftstrom. Vorhandenes Wasser wurde durch vorgelegtes Chlorcalcium absorbiert. Der letzte schwer entfernbare Rest Sauerstoff im Platin durch nachfolgendes Glühen im Wasserstoff entfernt, der Gewichtsverlust des Mohrs durch Wägen des metallischen Rückstandes bestimmt: Angew.: 0,5031 g Mohr; H₂O: 0,0024; met. Platin: 0,4963; Sauerstoff; 0,0044 = 0,87%.

¹⁾ Die Zersetzung von Salpetersäure durch Platin, selbst unter 0°, te Schönbein (J. pr. Chem. (1) 57, 62) bereits

In Wasserstoff geglühter Mohr, also gesintertes Platin in Körnern, und natürlich auch Blech, geben zwar hierbei ebenfalls deutliche Reaktion, ihr Sauerstoffgehalt ist aber nicht direkt wägbare. Es wird von Salpetersäure, wie von Luft, weit schwerer oxydiert, als fein verteilter Mohr.

Salpetrigsäure oxydiert gleichfalls Platin, und darauf beruht anscheinend die von Scheurer-Kestner¹⁾ konstatierte Löslichkeit des Platins in nitrithaltiger Schwefelsäure, welche die besonders starke Platinabnutzung bei Konzentration solcher Säure veranlasst. Reine konz. Schwefelsäure löst Platinmohr nur wenig, umsomehr, je stärker es oxydiert ist. Die Jodstärkereaktion des aktiven Mohrs ist hier, wie nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, unverändert stark. Der in salpetersaurer Lösung durch Elektrolyse von Platinnitrat erhaltene kathodische Metallniederschlag wird, wie ich fand, durch Stromumdrehen ebenfalls oberflächlich schwach oxydiert.

d. Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Durch Einwirkung vieler organischer Substanzen verliert Platinmohr seine Reaktion auf neutrales Jodkalium, beim Kochen damit auch die auf saures Jodkalium, z. B. durch Stärke. Daher tritt die Bläuung nicht auf, wenn man zuerst den Mohr mit viel Stärke umschüttelt, und dann erst Jodkalium hinzufügt. Ebenso erfolgt völlige Reduktion durch Rohrzucker, Oxalsäure, Alkohol, Aether, Harnstoff und Schwefelkohlenstoff, und der Platinmohr nimmt dabei das körnige Aussehen an, wie das bei Behandlung des Mohrs mit Salzsäure zurückbleibende Platin, allerdings nicht so auffallend wie dort, und der Rückstand oxydiert sich auch leichter wieder, schon an der Luft nach einigen Stunden, weil das fein verteilte Metall nicht fortgelöst, nur

¹⁾ J. B. 1881, 361.

reduziert wurde. Durch Zufall beobachtete ich, dass auch Kautschuk mit konz. Schwefelsäure sofort inaktiv macht und den Mohr ganz körnig verändert. Das Platin ist darauf völlig unlöslich in Salzsäure.

Ammoniak entwickelt beim Kochen mit Platinmohr Stickstoff, wie mit manchen Peroxyden, z. B. Natriumperoxyd.¹⁾ In dem U-Apparat, Tafel I Fig. 1, wurde Mohr mit konz. Ammoniak erwärmt, und das entwickelte Gas nach dem Auswaschen des Ammoniaks mit kohlenensäurehaltigem Wasser durch Kohlendioxyd in eine angeschliffene Messröhre geleitet. 2 g Mohr entwickelten hierbei 5 ccm Gas, von dem nach Absorption mit alkalischem Pyrogallol sich 4,3 ccm als Stickstoff erwiesen. Der inaktivierte Rückstand aktiviert sich auch hier schnell wieder an der Luft. Die gefundenen 0,7 ccm Sauerstoff entstammen wahrscheinlich absorbiertes Luft, und da das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff in dieser nicht das der Atmosphäre ist, so lässt sich nicht bestimmen, wie viel Ammoniak zersetzt wurde, und kein Schluss ziehen auf die Menge der wirksamen Platinsauerstoffverbindung. Die Reaktion zeigt aber, dass solch höheres Oxyd vorhanden ist und zeigt zugleich, wie die von Schönbein²⁾ gefundene, „katalytische“ Oxydation des Ammoniaks durch Permanganat in Gegenwart von Platinmohr sich erklären lässt.

Der Apparat bestand aus dem Norblad'schen Kohlendioxyd-Entwickler mit aufgeschliffener Waschflasche, aus dem U-Rohr und der angeschliffenen Schiff'schen Bürette mit Kali. Der U-Apparat besitzt an der Rückseite einen mit Schliffstößel versehenen Tubus zum Einfüllen und Ausleeren der Substanz, der in der Vorderseite unten befindliche Hahn dient zum Ablassen, die zwei aufgesetzten Scheidetrichter zum Zulassen von einwirkender und auswaschender Flüssigkeit. Durch die zwei Seitenhähne kann der Apparat

¹⁾ Dammer, anorg. Chem. II, 2, 122.

²⁾ J. pr. Chem. (1) 75, 102.

mit Gasen angefüllt werden. Die Hähne sind zum besseren Verschluss mit schiefer Bohrung versehen. Das U-Rohr eignet sich vortrefflich, um mehrere Operationen nach einander — auch mit ätzenden Substanzen — bei völligem Luftabschluss vorzunehmen.

Arsenigsäure, mit Kaliumbicarbonat alkalisch gemacht, wird von Platinmohr, auch bei Luftabschluss, in ziemlich beträchtlichen Mengen unter Bildung von Arseniat oxydiert, nicht nur, wie Mulder und van der Meulen¹⁾ zeigten, durch direkte Übertragung des Luftsauerstoffs. Etwas Platin geht hierbei in Lösung.

a. 0,1849 g Mohr oxydierten in 1 Tage 50,9 ccm $\frac{1}{100}$ As₂O₃ von 104 ccm, ca. 2,1% O₂ entsprechend.

b. 0,2959 g Mohr oxydierten in 8 Tagen 92,5 ccm $\frac{1}{100}$ As₂O₃ von 104 ccm im Sonnenlicht, ca. 2,5% O₂ entsprechend.

c. 0,2885 g Mohr oxydierten in 8 Tagen 89,8 ccm $\frac{1}{100}$ As₂O₃ von 100 ccm im Dunkeln, ca. 2,5% O₂ entsprechend.

d. 0,1862 g Mohr oxydierten in 8 Tagen 57,5 ccm $\frac{1}{100}$ As₂O₃ von 100 ccm im Sonnenlicht, ca. 2,5% O₂ entsprechend.

e. 0,1917 g Mohr oxydierten in 14 Tagen 70 ccm $\frac{1}{100}$ As₂O₃ von 104 ccm im Sonnenlicht, ca. 2,9% O₂ entsprechend.

Die Versuche wurden in völlig (ohne Luftblase) gefüllten Glasstöpselflaschen unter öfterem Umschütteln vorgenommen, der Überschuss der Arsenigsäure mit $\frac{1}{100}$ Jodlösung zurücktitriert. Man muss dabei Sorge tragen, dass kein Platin durchs Filter in den zur Titration angewandten aliquoten Teil der Arsenigsäureflüssigkeit übergeht, weil fein verteiltes Platin $\frac{1}{100}$ Jodlösung absorbiert. Die gefundenen Mengen aktiven Sauerstoffs sind jedoch trotz der gut übereinstimmenden Zahlen zu hoch, da beim nachfolgenden Erwärmen von Probe e im Wasserbade auch noch der Rest unveränderter Arsenigsäure alsbald verschwand, und auch nach

¹⁾ J. B. 1883, 331.

erneutem Zusatz von 25 ccm $\frac{1}{100}$ As_2O_3 und Erwärmen im Kohlendioxidstrome auf dem Wasserbade einige Stunden hindurch der erste Tropfen Jod die zugefügte Stärke blau färbte. Da die gleichzeitig bestimmte Selbstoxydation der Arsenigsäure in der Wärme bei Luftabschluss nur gering ist, so wird die weitere Untersuchung der interessanten Beobachtung die Zersetzung der Arsenigsäure durch metallisches Platin unter Arsenidbildung in Betracht ziehen müssen, wie sie beim Glühen von Platin und Arsenik bereits konstatiert ist.¹⁾ Der Mohr reagierte trotz der grossen Menge verbrauchter Arsenigsäure noch auf saures Jodkalium, aber nicht mehr auf neutrales, war auch nicht mehr mohrartig fein verteilt, sondern setzte sich körnig ab aus der klaren, vorher mohrig-schwarzen Flüssigkeit, wie nach der Behandlung mit Salzsäure.

Zum Vergleich dieser Reaktion mit derjenigen der Einwirkung von Mohr auf Arsenigsäure bei Gegenwart von Luft, und der Oxydation der Arsenigsäure durch Luft ohne Platin wurden nebeneinander folgende drei Versuche ausgeführt.

1. 0,5 g Mohr wurden auf dem Wasserbade in völlig gefüllter zugestöpselter Flasche, also bei Luftabschluss, zwei Tage lang erhitzt. Verbraucht waren 150 ccm $\frac{1}{100}$ As_2O_3 von 500 ccm.

2. 0,5 g Mohr wurden in einer gleichgrossen offenen Flasche auf dem Wasserbade erhitzt, und es wurde, nach Ergänzung des verdampften Wassers, gefunden, dass schon nach vier Tagen die Arsenigsäure sich oxydiert hatte.

3. Die gleiche Menge Arsenigsäure wurde in offener Flasche ohne Mohr erhitzt, und hierbei nach fünf Tagen gefunden, dass sie um 75 ccm vermindert war.

Daraus geht hervor, dass auch unter Luftabschluss Mohr Arsenigsäure zu oxydieren vermag, ohne dass sich für die oxydierte Menge enge Grenzen finden liessen, dass,

¹⁾ Gmelin-Kraut, anorg. Chem. III, 1192.

um diese Grenzen festzustellen, vor allem der leicht übertragbare Luftsauerstoff auszuschliessen ist, und bei niedriger Temperatur die Einwirkung vor sich gehen muss.

e. Der Einfluss der Oxydbildung bei der Katalyse und die Oxydierbarkeit des Platins.

Die Löslichkeit des Platins in Salzsäure, also sein Oxydgehalt, entspricht, wie vorauszusehen ist, seiner Wirkung auf Jodkalium. Es hängt aber auch von diesem Oxydgehalt die Wirkung des Platins auf Knallgas und die auf Hydroperoxyd ab. So kommt es, dass sehr heftig in Wasserstoff geglühter und daher oxydfreier Platinschwamm, der keine Jodstärkebläuung hervorruft, von Salzsäure nicht gelöst wird, auch Knallgas nicht zur Explosion bringt und auf Hydroperoxyd zu Beginn nur äusserst schwach einwirkt. Ebenso verhält sich der mit Salzsäure inaktivierte Mohr, der sich aber, weil er noch ziemlich fein verteilt ist, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade wieder oxydiert — bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam —, dann an Salzsäure wieder Platin abgiebt, Jodkaliumstärke bläut, auf Knallgas wirkt u. s. w. Auch unter Wasser oxydiert sich solcher Mohr im schnellen Sauerstoffstrome bald.

In Wasserstoff oder Kohlendioxyd geglühter Mohr, der in der Rotglut ganz und gar körnig und metallisch grau wird, ist völlig inaktiv und reagiert erst schwach nach dem Wiedererhitzen im Sauerstoff auf 200—300°, oder wenn er im Sauerstoff geglüht und darin erkalten gelassen wurde. Knallgas wird von solchem reaktivierten Platin, wenn auch langsam und ohne Explosion, vereinigt. Nach seiner Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Luftabschluss reagiert solch Platinpulver, obwohl nicht fein verteilt, stark auf Jodkalium und Knallgas, wie an der Luft oxydiertes fein verteiltes Mohrplatin.

Reines Platin in feiner Verteilung, z. B. Platinschwamm oder inaktiver Mohr, amalgamiert sich beim Verreiben im Mörser oder beim Schütteln in einem Fläschchen leicht mit Quecksilber, aktiver Platinmohr dagegen trotz seiner noch feineren Verteilung nur sehr viel schwerer, und das entstehende Amalgam bedeckt sich dabei mit der schwarzen Haut des übrig gebliebenen Oxyds.

Die feine Verteilung spielt bei der Oxydation im allgemeinen eine Hauptrolle. Es ist ja bekannt¹⁾, dass 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 sehr 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 verhältnismässig feinkörnige Mohr, und ebenso der metallgraue Platinschwamm der gleichen Operation, jedoch viel längere Zeit hindurch, oder des Erhitzens im Sauerstoff auf 150—200°, um einigermassen aktiviert zu werden. Platindraht oder gar Blech müssen wiederholt auf 300° und höher erhitzt und wieder abgekühlt werden, um an der Aussenseite sich so weit zu lockern, dass sie sich oxydieren können, saures Jodkalium, nicht aber neutrales, schwach bläuen und auf Knallgas, wenn auch erst bei 50° reagieren. Dass hier Oxydation vor sich geht, erhellt daraus, dass Draht bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff elektrisch indifferent bleibt, in der Rotglut aber polarisiert wird.²⁾

Danach wird es verständlich, dass Platinschwamm durch sehr starkes Glühen bis zur hellen Gelbglut, infolge völligen

¹⁾ Fehling's Handwörterbuch III, 1209.

²⁾ Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover 1863, S. 261.

Verlustes von gebundenem Sauerstoff und feinteiliger Struktur, seine Wirkung auf Knallgas verliert, und dass der Platinmohr nur an der Oberfläche, wo die feine Verteilung vorhanden ist, oxydiert wird. Ein Körnchen Platinmohr bläut saure Jodkaliumstärke nur solange, bis die Oberfläche gelöst ist. Das zurückbleibende Stückchen Platin ist wirkungslos und bleibt es auch an der Luft, da es nicht fein verteilt und also nicht oxydierbar ist.

Es erklärt sich das daraus, dass bei dem fein verteilten Metall durch die geringe Reaktionswärme, welche bei der Oxydation sich entwickelt, die weitere Oxyation beschleunigt wird, da die feinen Teilchen der Wärmeleitung sehr grossen Widerstand entgegensetzen und dadurch die Temperatur steigern, ein Umstand, der auch bekanntlich das Schmelzen eines sehr feinen Platindrahtes im Bunsenbrenner gestattet. Die weit grössere Reaktionswärme des Eisens und Bleis ermöglicht eine Oxydation dieser Metalle auch in grösseren Stücken, ihre Oxyde sind aber dafür um so schwerer zersetzlich, und sie sind aus diesem Grunde keine so hervorragenden Sauerstoffüberträger wie das Platin.

Sicherlich wirken zugleich auch die bei feiner Verteilung vermehrten Kapillarkräfte günstig für die Platinoxidation, da verdichteter Sauerstoff lebhafter oxydiert als atmosphärischer.¹⁾ Unter 15 Atm. Druck bildet sich Silberoxyd bei 300°, das sich bei 250° und 1 Atm. Druck zersetzt.²⁾ Sauerstoff von 100 Atm. Druck zeigte allerdings, wie ich durch Versuche in dem auf Tafel II, Fig. 6, abgebildeten Autoklaven feststellte, bei gewöhnlicher Temperatur noch keine wahrnehmbar vergrösserte Oxydationswirkung gegen Jodwasserstoff. Die Stärkebläuung war nach der Operation gerade so intensiv wie bei dem Parallelversuch, der im Sauerstoff bei gewöhnlichem

¹⁾ Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. S. 462.

²⁾ Troost u. Hautefeuille, J. B. 77, 202; Le Chatellier, Z. f. phys. Chem. 1, 516.

Druck zu gleicher Zeit angestellt wurde, und neutrales Jodkalium wurde gar nicht verändert. Kupfer oxydiert sich bei Minderdruck sogar schneller als bei Atmosphärendruck im Sauerstoff. Dass indessen Gaskondensation nicht allein der Grund der Sauerstoffaktivierung ist, dafür zeugt die Notwendigkeit, Platindraht zwecks katalytischer Oxydation zuvor erst auf 200° zu erhitzen.

Durch Glühen verliert das Platin seine feine Verteilung, es sintert, Mohr mehr als der zusammenhängende, lockere, und daher die Wärme besser leitende Schwamm, der aber, weil er bereits bei der Darstellung gegläht ist, eben dieser Eigenschaft wegen, wie erwähnt, weit schwerer oxydierbar und daher weniger aktiv ist, als guter Mohr, dafür aber auch in der Verwendung — z. B. beim Döbereiner'schen Feuerzeug — besser zu handhaben und weniger gegen Temperatursteigerung empfindlich ist. Um daher eine einigermaßen feinteilige Struktur zu erhalten, ist seine Herstellung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. Ein sehr heftiges Glühen vor dem Gebläse macht ihn untauglich. Bei der starken exothermischen Reaktion der Wasserbildung genügt, dank der guten Leitfähigkeit des Schwamms, eine Spur Oxyd zur Beschleunigung weiterer Oxydation des Platins, wodurch sich infolge der vermehrten Wärme bei der Reduktion die Temperatur lokal so steigert, dass der Wasserstoff des Feuerzeugs sich entzündet. Dagegen wird ein Gemisch von $\frac{2}{3}$ Kohlenoxyd und $\frac{1}{3}$ Knallgas von dem gleichen Platinschwamm nicht nur nicht zur Explosion gebracht, sondern nicht einmal allmählich vereinigt, vielmehr völlig unverändert gelassen (s. S. 68) während es durch Mohr unter Feuererscheinung explodiert.

Für die Notwendigkeit der Mitwirkung des Oxyds bei den genannten Gaskatalysen, bezüglich für die zur Oxydation äusserst wichtige feine Verteilung bei dieser Reaktion spricht noch die weitere Thatsache, dass auch Kohlen-

oxyd und Sauerstoff, die durch Mohr sofort heftig reagieren, nicht beeinflusst werden von Schwamm, der sich also genau wie der von Oxyd durch Salzsäure befreite Mohr verhält (s. S. 67), d. h. wie schwer oxydierbares, weil zu wenig fein verteiltes metallisches Platin. Nach Dulong und Thénard¹⁾ sind Platinfeilspähne nur aktiv, wenn sie an der Luft gefeilt wurden, inaktiv, wenn dies unter Wasser geschah. Die abwechselnde Zersetzung und Wiederbildung von Oxyd geht aus folgender Beobachtung hervor. Bringt man durch fein verteilten, aber gegen Jodkalium inaktiven Mohr, wie er durch Behandlung mit Hydroperoxyd und Trocknen in Kohlendioxyd entsteht (s. S. 80), Knallgas zur Explosion — die Explosion ist hier weit weniger heftig und nicht momentan, wie bei oxydhaltigem Mohr —, so bläut er sofort nach der Reaktion deutlich saure Jodkaliumstärke, welche Fähigkeit durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernen ist, wie es von vielleicht entstandener Salpetrigsäure zu erwarten wäre. Auch Hydroperoxyd ist dabei nicht nachzuweisen. Dieselbe Reaktion, jedoch schwächer, wurde an Platinschwamm beobachtet.

Die bekannte katalytische Beschleunigung der Sauerstoffentwicklung aus schmelzendem Chlorat durch Platinmohr, ähnlich der Wirkung des Braunsteins,²⁾ beruht ebenfalls auf wechselweiser Bildung und Zersetzung einer Platinsauerstoffverbindung. Andere poröse Substanzen, wie Sand, wirken nicht beschleunigend. In der That lässt sich am Schluss der Reaktion eine solche Verbindung dadurch erkennen, dass das vorher im Wasserstoffstrom inaktivierte Platin nach dem Auswaschen der Salze infolge der Oxydation stark auf saures Jodkalium, schwach nur auf neutrales, reagiert. Vielleicht hat auch die von Schönbein³⁾ beobachtete Zersetzung der

¹⁾ Berz. J. B. 62, 65.

²⁾ Vergl. dazu Hodgkinson u. Lowndes, ebenso Warren, Chem. Centralbl. 89 I, 125.

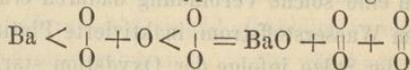
³⁾ J. B. 1858, 56.

Jodsäure durch Mohr beim Kochen in solcher Oxydation ihren Grund.

Analog verläuft die von Schönbein¹⁾ und v. Mulder und van der Meulen²⁾ beobachtete katalytische Zersetzung von Ozon durch Platinmohr zu molekularem Sauerstoff, nämlich unter Bildung und Zersetzung einer Zwischenverbindung. Wie Silber und Quecksilber³⁾ durch Ozon oxydiert werden, die positiveren Metalle natürlich ebenfalls und zwar zu ihren höchsten Oxyden, so konnte auch am Platin eine Aufnahme von Sauerstoff beobachtet werden. Schönbein⁴⁾ teilt bereits mit, dass Platin von Ozon kräftig negativ polarisiert wird, wie auch die Platinoxide sich negativ verhalten. Nach Meissner⁵⁾ geschieht dies durch Haften von Ozon am Platin, den Übergang zur chemischen Verbindung, ein Ozonid, bildend. In Wasserstoff verschwindet die negative Polarisation, um positiv zu werden, beim Erhitzen verschwindet die Erscheinung gänzlich. Die Zersetzung muss nach meiner Meinung so verlaufen, dass die Entziehung von halb ge-

bundenen Sauerstoffmolekeln $\begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix}$ unter Peroxydbildung er-

folgt bis zum Gleichgewicht, bei dessen Störung durch Temperaturerhöhung der Sauerstoff als Gas wieder entwickelt wird. Die Oxydation metallischen Platins zu Oxyd kann bei der nur teilweise feinen Verteilung hierbei nur beschränkt erfolgen. Alle Peroxyde basischer Metalle — Ba O₂, K₂ O₄, Na₂ O₂ — zerstören Ozon ebenfalls⁶⁾ und bilden Oxyde, was hier wahrscheinlich durch doppelte Umsetzung vor sich geht:



¹⁾ J. pr. Chem. (1) 98, 85.

²⁾ J. B. 1882, 223.

³⁾ Dammer, anorg. Chem. I, 405.

⁴⁾ Bodländer, l. c. S. 444.

⁵⁾ l. c. S. 186.

⁶⁾ Schöne, Lieb. Ann. 195, 239.

Es wurde 24 Stunden hindurch ozonhaltiger Sauerstoff über schwach erwärmten aktiven Platinmohr geleitet, der hierauf 0,4% mehr Sauerstoff enthielt als vorher, nämlich 1,5% gegen 1,1% (s. S. 51, Anal. X 1b). Platinoxydul nimmt mehr Sauerstoff auf aus Ozon (s. S. 94), wie ja auch Kupferoxydul und Zinnoxidul sich leichter oxydieren als die Metalle.

2. Sauerstoffgehalt des Platinmohrs.

Alle diese Reaktionen beweisen die Oxydierbarkeit des Platins, beweisen insbesondere die Oxydbildung durch den Sauerstoff der Luft. Den Beweis auch zahlenmässig zu geben, war Gegenstand der nachstehenden Versuche.

Angewandt: 0,5133 g im Exsiccator getrockneter Mohr (I)

Im Toluolbad: 1. 0,5098; Differenz: - 0,0035

bei 109° C. 2. 0,5131; „ + 0,0033

3. 0,5141; „ + 0,0010

4. 0,5141; „ + 0,0000

Im Xylolbade: 5. 0,5128; „ - 0,0013

bei 137° C. 6. 0,5141; „ + 0,0013

7. 0,5148; „ + 0,0007

Im Diphenylaminbade: 8. 0,5141; „ - 0,0007

bei 280° C. 9. 0,5145; „ + 0,0004

10. 0,5148; „ + 0,0003

11. 0,5156; „ + 0,0008

12. 0,5166; „ + 0,0010

13. 0,5178; „ + 0,0012

14. 0,5183; „ + 0,0005

15. 0,5194; „ + 0,0011

16. 0,5198; „ + 0,0004

17. 0,5203; „ + 0,0005

18. 0,5207; „ + 0,0004

19. 0,5216; „ + 0,0009

20. 0,5216; „ + 0,0

21. 0,5216; „ + 0,0

Zur Bestätigung der Resultate von Mond, Ramsay und Shields wurde die Mehraufnahme von Sauerstoff durch Platin beim Erhitzen von Mohr im Sauerstoffstrome bei 109°

(im Toluolbad), 137° (im Xylolbad) und 280° (im gemischten Diphenylaminbade) beobachtet. Die aus vorstehender Tabelle zu ersiehende Abnahme des Gewichts bei der jeweiligen ersten Wägung nach dem Wechsel der Temperatur ist auf einen weitem Verlust von Wasser durch die höhere Erhitzung zurückzuführen, welches vom Platinmohr mit grosser Zähigkeit, selbst noch bei 280°, festgehalten wird. Es wird dadurch allerdings unmöglich, die absolute Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zu ermitteln. Sicher wurden jedoch während des Erhitzens von 109—280° in sechs Wochen mehr als 0,5216 — 0,5098 = 0,0118 g = 2,3% Sauerstoff aufgenommen; denn das ist die Gewichtszunahme des erhitzten Mohrs, und dadurch ist die Oxydierbarkeit fein verteilten Platins durch Sauerstoff festgestellt.

Ein anderer Mohr (II), der mehrere Tage hindurch in ähnlicher Weise nur im Diphenylaminbade erhitzt wurde, hatte nach Abzug von Wasser einen Glühverlust von 2,2%. Es wurde auch versucht, bei 280° das aus Mohr durch Glühen erhaltene körnige metallische Platin im Sauerstoffstrom zu oxydieren, und auch hier wurden in etwa einer Woche von 0,5922 g Platin ganz allmählich 0,0048 g = 0,8% Sauerstoff aufgenommen.

Von diesem stark oxydierten Platinmohr I, der noch 1% Wasser enthielt, liessen sich, auf metallisches Platin berechnet, mit konz. Salzsäure 12% ausziehen, bestimmt durch Glühen des eingedampften Auszuges, die daher als Oxyd vorhanden gewesen sein müssen.

I. Angew.: 0,2216 g Mohr; H₂O: 0,0029; ungelöst. met. Platin: 0,1890; gel. met. Platin: 0,0262 = 12%.

Der aufgenommenen Menge Sauerstoff entsprechend wäre eine grössere Löslichkeit — etwa 25% — zu erwarten, wenn der gesamte Sauerstoff in Form löslichen Monoxyds vorhanden wäre; denn dieses enthält 7,6% Sauerstoff, und um 2,3% hatte das Gewicht während des Erhitzens zugenommen. Ein

Teil des bei hoher Temperatur aufgenommenen Sauerstoffs ist aber als Platindioxyd vorhanden, das aus Monoxyd unschwer sich bildet und; wie noch gezeigt werden wird (s. S. 87), nach dem Erhitzen im Diphenylaminbade in verd. und konz. Salzsäure ganz unlöslich ist. Dass noch ein in Salzsäure unlösliches Oxyd im Rückstande bleibt, lässt sich direkt dadurch zeigen, dass derselbe nach dem Auswaschen zwar kaum auf Jodwasserstoff, wohl aber auf Diphenylamin in konz. Schwefelsäure bläuend, also oxydierend wirkt, während in Wasserstoff geglühter Mohr hierbei ohne Wirkung ist.

Ein Mohr (III), der lange auf dem Wasserbade der Luftoxydation ausgesetzt war, hatte eine Löslichkeit in Salzsäure von 18% an metallischem Platin.

III. a. Ang.; 0,2517 g Mohr; gel. met. Platin: 0,0456=18,1%;
gesamter Glühverlust: 2,7%.

b. Ang.: 0,2470 g Mohr; gel. met. Platin: 0,0432=18%;
gesamter Glühverlust: 2,9%.

Der Glühverlust wurde durch scharfes Erhitzen erst in Luft, dann in Wasserstoff bestimmt. Das Platin sintert danach stark, backt sogar zusammen und sieht ganz metallisch aus.

Ein anderer Mohr (IV) wurde, nach der Oxydation an der Luft auf dem Wasserbade, einige Stunden auf 280° erhitzt, und sein Wassergehalt bei dieser Temperatur und der aus dem Rückstande sich ergebende Glühverlust, gleichzeitig mit der Löslichkeit in Salzsäure, bestimmt. Dazu wurde eine besondere Portion (a_2 und b_2) in Kohlendioxyd zur Austreibung des Wassers geglüht.

IV. a.₁ Ang.: 0,5067 g Mohr; ungel. met. Platin: 0,4208; gel. met. Platin: 0,0764=15,5% (gesamter Glühverl. 1,9%).

b.₁ Ang.: 0,2892 g Mohr; ungel. met. Platin: 0,2395; gel. met. Platin: 0,0442=16,1% (gesamter Glühverl. 1,9%).

a.₂ Ang.: 0,2422 g Mohr; H₂O: 0,0019=0,8% (Glüh-rückstand: 0,2383 g; Glühverlust ohne H₂O: 0,85%).

IV b₁ Ang.: 0,1924 g Mohr; H₂O: 0,0027 = 1,4^o/_o (Glührückstand: 0,1882 g; Glühverlust ohne H₂O: 0,80^o/_o).

Der Glühverlust ist hier etwas zu niedrig ausgefallen gegenüber III, da Mohr IV zwecks Wasserbestimmung in Kohlendioxyd geglüht wurde, nicht in Wasserstoff, wie Mohr III, und in Kohlendioxyd der Sauerstoff erst bei viel höherer Temperatur völlig entweicht, die im Verbrennungsofen schwer zu erreichen ist. Ein Versuch, aus einem andern sehr aktiven Mohr (V), den Sauerstoff im Kohlendioxydstrom auszutreiben und über Kali aufzufangen, ergab nur 0,55^o/_o Sauerstoff. In Wasserstoff geglüht entstand ein Gewichtsverlust von 2,8^o/_o. V₁ Ang.: 0,9217 g Mohr; in HCl unlösl. met. Platin: 0,7201; gelöst. met. Platin; 0,1348 = 15,5^o/_o.

V₂ Ang.: 0,9212 g Mohr; H₂O: 0,0162 g = 1,76^o/_o; Glührückstand: 0,8790; Glühverl. ohne H₂O: 2,8^o/_o.

Bei einem weiteren Mohr (VI) war die direkt als Gas im Kohlendioxydströme durch heftiges Glühen erhaltene Sauerstoffmenge etwas grösser.

VI. a. Ang.: 0,2890 g Mohr; Sauerstoff: 0,0026 g = 0,9^o/_o. gesamter Glühverlust: 1,46^o/_o.

b. Ang.: 0,2430 g Mohr; Sauerstoff: 0,0020 g = 0,8^o/_o. gesamter Glühverlust: 1,44^o/_o.

Nach dem Herauslösen des Oxyds mit Salzsäure zeigten sich im gleichen Mohr nur Spuren Sauerstoffgas beim Glühen:

VI. c. Ang.: 0,355 g Mohr; Sauerstoff: 0,0006 g = 0,019^o/_o; gesamter Glühverlust: 0,42^o/_o.

Wie bei Mohr V, so wurde auch bei den folgenden Präparaten neuer Herstellung (VII und VIII) die gleiche Erfahrung gemacht, dass erst beim Glühen in Wasserstoff ein letzter kleiner Teil des Mohroxyds zersetzt wird.

VII. Ang.: 1,4051 g Mohr; H₂O: 0,0087 = 0,62^o/_o; Glührückstand: 1,3648 g; Glühverlust ohne H₂O: 2,3^o/_o.

VIII. a. Ang.: 1,0724 g Mohr; H₂O: 0,0062 = 0,60^o/_o; Glührückstand: 1,0409 g; Glühverlust ohne H₂O: 2,7^o/_o.

Die so erhaltenen Glühverluste wurden aber nicht nur durch Sauerstoff verursacht. O. Loew¹⁾ hat bereits organische Substanz in diesem Mohr vermutet. Die von Zeise²⁾ und Precht³⁾ beobachtete Verpuffung beim Erhitzen des Mohrs ist ihrer Verbrennung durch das Platinoxid oder -peroxyd zuzuschreiben. Es wurde daher bei einem neuen Versuch mit Mohr (VIII) durch Glühen in Luft die Kohlensäure im vorgelegten Kali zugleich bestimmt:

VIII. b. Ang.: 1,1352 g Mohr; H_2O : 0,0073 = 0,65%; CO_2 : 0,0091 = 0,8%; Glührückstand: 1,0999; Sauerstoff: 1,6%.

Ein Mohr (IX), der nicht sehr lange auf dem Wasserbade erhitzt war, ergab mehr Wasser, weniger Sauerstoff, aber gleich viel Kohlensäure wie VIII. Gleichzeitig wurde die Löslichkeit in Salzsäure bestimmt.

IX.₁ Ang.: 0,8574 g Mohr; H_2O : 0,0117 = 1,35%; CO_2 : 0,0068 = 0,8%; Glührückstand: 0,8296; Sauerstoff: 1,1%.

IX.₂ Ang.: 0,8574 g Mohr; ungelöstes Metall: 0,7142 g; gelöstes Metall: 0,1154 = 13,5%.

Die bisher mitgeteilten Analysen belegen: Die Aufnahme von Sauerstoff bis zu 2,3% (I u. II), das zähe Festhalten des Wassers noch bei 280° (I u. IV), die teilweise Unlöslichkeit des hoch erhitzten Mohroxides in Salzsäure (I), die fast völlige Löslichkeit des nicht erhitzten (VI), die bis zu 18% des Mohrs beträgt (III), die schwierige Austreibbarkeit des Sauerstoffs in Kohlendioxid (IV) und die Gegenwart organischer Substanz, entsprechend 0,8% CO_2 (VIII u. IX).

Durch diese gefundenen 0,8% CO_2 wird es fraglich, wieviel des gefundenen Wassers der Präparate I—IX als solches im Mohr vorhanden, und wieviel beim Glühen erst

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 290.

²⁾ Pogg. Ann. 21, 498.

³⁾ Z. f. analyt. Chem. 18, 510; s. a. Berz. J. B. 4, 70; 7, 181; 15, 152 u. 16, 107.

aus dem Wasserstoff der organischen Substanz gebildet war. Es wird weiter fraglich, wieviel des gefundenen Glühverlustes auf den aufgenommenen Sauerstoff kommt, da der Sauerstoffgehalt der organischen Verbindung nicht bekannt ist. Die bei Mohr VI direkt, und bei Mohr VIII u. IX indirekt gefundenen Mengen aufgenommenen Sauerstoffs — 0,8; 0,9; 1,6 u. 1,1 % — stellen jedoch Mindestzahlen dar unter der freilich unzutreffenden Annahme, dass der Kohlenstoff als CO_2 , der Wasserstoff als H_2O im Mohr vorhanden ist. Es ist aber selbstredend unmöglich, aus dem so gefundenen Sauerstoffgehalt und der Löslichkeit des Mohrs in Salzsäure zu berechnen, wieviel Sauerstoff in dem gebildeten und gelösten Platinoxid vorhanden ist. Sowohl Platinoxidhydrat als Platinoxidhydrat lösen sich in Salzsäure, und das zur Hydratbildung nötige Wasser ist zum Teil jedenfalls im Mohr vorhanden. Es ist von vornherein unwahrscheinlich, dass das ockergelbe Oxydhydrat im Mohr vorhanden ist — das Oxyd ist zwar schwarz, aber völlig unlöslich in Salzsäure (s. S. 87) —, Oxydul und sein Hydrat sind dagegen schwarz, und letzteres ist leicht löslich in Salzsäure; auch die Wärmebildung bei der Sauerstoffaufnahme spricht nach Mond, Ramsay und Shields für Oxydulhydrat. Ein direkter Nachweis dafür fehlt jedoch noch.

Es muss zu diesem Zwecke mit einem Mohr operiert werden, der keine organische Verunreinigung enthält. Den reinsten Mohr liefert das nach G. Bredig¹⁾ durch Zerstäuben von Platinelektroden im elektrischen Lichtbogen unter Wasser erhaltene Platinsol nach seiner Koagulierung beim Kochen. Es entstehen aber dabei nur so geringe Mengen, dass nach einigen Versuchen diese Methode verlassen wurde. Aus reinem umkristallisierten Kaliumplatinchlorid wurde dann nach S mit h²⁾

¹⁾ Anorganische Fermente, Leipzig 1901, S. 25.

²⁾ J. B. 1872, 277.

durch Reduktion im Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur ein schwarzes Pulver erhalten und sorgfältigst durch Auswaschen von Chlorkalium befreit. Freilich ist dieser Mohr (X) weit weniger fein verteilt als der nach Löw dargestellte, seine Oxydation an der Luft auf dem Wasserbade erfordert mehrere Tage, und selbst dann nimmt er nicht soviel Sauerstoff auf wie jener. Sein Wassergehalt ist der gleiche, wie der von Präparat VI u. VII, und die Wassertröpfchen können hier wie dort beim Glühen im Rohr als Beschlag wahrgenommen werden.

X1a. Angew.: 2,5368 g Mohr; $H_2O : 0,0169 = 0,65\%$; Glührückst.: 2,5057; Sauerstoff: 1,2%.

1b. Angew.: 0,5906 g Mohr; $H_2O : 0,0039 = 0,66\%$; Glührückst.: 0,5803; Sauerstoff: 1,1%.

Zwei andere Proben dieses Mohrs (X,2) wurden fünfmal bei Luftabschluss im Kohlensäurestrom mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die durch ein dreifaches getrocknetes und gewogenes Filter — um die feinen Platinstäubchen zurückzuhalten — filtrierte Lösung eingedampft und geglüht. Es waren, auf metallisches Platin bezogen, von den beiden Proben 7,9 beziehentlich 6,2% Metall gelöst worden. In der Hauptmenge des ungelösten Teils wurde Wassergehalt und Sauerstoff bestimmt, ungelöstes metallisches Platin und zugehöriger Sauerstoff auf die Gesamtmenge berechnet und zusammen von der für die Analyse angewandten wasserfreien Mohrsubstanz abgezogen. Diese Differenz vom angewandten wasserfreien Mohr und ungelöst gebliebenen wasserfreien Mohr ist der gelöste wasserfreie Mohr, aus dem sich nach Abzug des gelösten Platins der daran gebunden gewesene Sauerstoff ergibt:

Angew. Mohr; wasserfreier Mohr;

X2a. 2,5537 g; 2,5537 — 0,0169 $H_2O = 2,5368$;

X2b. 0,6646 g; 0,6646 — 0,0044 = 0,6602;

ungel. wasserfreier Mohr:

$$\text{X2 a. } 2,3512 \text{ Pt} + 0,0097 \text{ H}_2\text{O} + 0,0193 \text{ O}_2 = 2,3705;$$

$$\text{X2 b. } 0,6041 \text{ Pt} + 0,0039 \text{ H}_2\text{O} + 0,0047 \text{ H}_2\text{O} = 0,6088;$$

gel. wasserfr. Mohr: gel. met. Pt:

$$\text{X2 a. } 2,5368 - 2,3705 = 0,1663; 0,1545 = 6,2\%;$$

$$\text{X2 b. } 0,6602 - 0,6088 = 0,0514; 0,0474 = 7,9\%;$$

an Pt gebundener Sauerstoff:

$$\text{X2 a. } 0,1663 - 0,1545 = 0,0118 = 7,1\%.$$

$$\text{X2 b. } 0,0514 - 0,0474 = 0,0040 = 7,8\%.$$

Da Platinoxydul (PtO) 7,6% Sauerstoff enthält, so ist anzunehmen, dass die von Salzsäure gelösten 6,2 und 7,9% Platin in der Oxydulstufe vorhanden waren, und da die vorhandene Menge Wasser — $\frac{2}{8}\%$ — sich wie chemisch gebundenes Wasser verhält — nach Mond, Ramsay und Shields¹⁾ auch bei jeder gegebenen Temperatur konstant ist —, und der für das Platinhydroxydul (mit etwa 8% H₂O) notwendigen Wassermenge entspricht, so ist es auch wahrscheinlich, dass das gelöste Oxydul als Hydrat vorhanden war, weil sich das Hydrat ungleich leichter löst als das wasserfreie Oxydul. Gerade wie von diesem, so werden auch von dem ungelöst gebliebenen Mohr, der noch eine beträchtliche Menge chemisch gebundenen Sauerstoffs enthält — der ungelöste Rückstand von Xa enthielt noch $\frac{8}{5}$ des ganzen aufgenommenen Sauerstoffs — beim Kochen mit konz. Salzsäure neue Mengen Platin in Lösung gebracht.

Mit Sicherheit geht aus den bisher mitgeteilten Thatsachen hervor:

1. dass Platin in feiner Verteilung oxydierbar ist,
2. dass es sich durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, also nicht äusserer Energiezufuhr zur Überwindung chemischen Widerstandes bedarf,

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 19, 25.

3. dass die Oxydation an der Luft sehr leicht vor sich geht, aber nur bei äusserst feiner Verteilung, dass daher die Menge des Platinsauerstoffs nur gering sein kann,
4. dass diese Sauerstoffverbindung sehr leicht ihren Sauerstoff an oxydierbare Substanzen abgibt,
5. dass sie bei katalytischen Sauerstoffübertragungen, z. B. auf Wasserstoff, und bei einigen katalytischen Zersetzungen thatsächlich auftritt,
6. dass sie hierbei nicht nur als Nebenprodukt entsteht, sondern dass ihre Bildung für die Katalyse notwendig ist, da Katalyse nicht eintritt, wenn die Möglichkeit der Oxydbildung des Platins, z. B. bei nicht genügend feiner Verteilung, fehlt, während sie andererseits durch das gleiche Platin, nachdem es unter Ausschluss von Luft mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, oxydiert worden ist, herbeigeführt wird.

Weiter ist es wahrscheinlich, dass der an der Luft oxydierte Mohr zwei verschiedene Oxyde enthält, eines in sehr geringer Menge von grösserem Oxydationspotential, das andere in grösserer Menge von weniger heftig oxydierender Eigenschaft. Dafür dass dieses letztere das Platinoxidhydrat ist, wurden neue experimentelle Thatsachen den von Mond, Ramsay und Shields gefundenen, hinzugefügt, und auch im Folgenden sollen noch weitere Stützpunkte dafür geboten werden.

3. Oxydation der anderen Edelmetalle.

Die Oxydation fein verteilten metallischen Platins ist nichts Ungewöhnliches und findet ihr Analogon in der Litteratur bei allen anderen Edelmetallen, deren Edeleigenschaft ebenfalls, wie die des Platins, nur für derbe Stücke

gilt. So oxydiert sich oberflächlich nach W. Skey¹⁾ feuchtes Silber, und ebenso Platin, Gold und Quecksilber schon beim Eintauchen in stark sauerstoffhaltiges Wasser, besonders wenn es ammoniakalisch ist, so dass es erst nach der Reduktion mit Eisenoxydul wieder amalgamierbar wird. Nach C. Lea²⁾ wird fein verteiltes Silber von Ammoniak bei Luftgegenwart gelöst, ebenso von Salzsäure unter Chloridbildung umgewandelt. Wie Platin und Platinoxidul bindet auch Silber und Silberoxydul sehr hartnäckig Wasser.³⁾ Quecksilber⁴⁾ wird von Luft bei Gegenwart von Säuren wie Silber oxydiert und ebenso von Sauerstoff unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladung.⁵⁾ Beim Erwärmen bildet Silber leicht ein Oxyd, schwach schon bei 150—200°⁶⁾, lebhaft vor dem Lötrohr und im Sauerstoffgebläse⁷⁾, in Stücken aber bei 600° noch nicht⁸⁾, dagegen beim Verflüchtigen des Silbers⁹⁾, und St. Claire-Deville¹⁰⁾ führt auf vorübergehende Oxydation das Spratzen des geschmolzenen Silbers und Platins zurück. Die Beschleunigung der Knallgasvereinigung durch Silber — sie beginnt bei 265° nach Berliner¹¹⁾ — oder in versilberten Gefässen¹²⁾ wird daher von Bodländer als Wirkung abwechselnder Oxydation und Reduktion betrachtet. Von Per-

¹⁾ Chem. News 35, 204; J. B. 1877, 303.

²⁾ J. B. 1892, 817 u. 1886, 442.

³⁾ Vogel, J. B. 74, 289.

⁴⁾ J. B. 1880, 356; 1884, 1606; C. r. 93, 308.

⁵⁾ J. B. 1879, 193.

⁶⁾ Berz. J. B. 4, 66 u. Graham Ann. Suppl. V, 33; Berthelot, Chem. Centralbl. 1901 I, 242.

⁷⁾ Deville u. Debray, Lieb. Ann. 104, 228.

⁸⁾ van der Plaats, J. B. 86, 479.

⁹⁾ Ross, Chem. News 32, 83.

¹⁰⁾ J. B. 57, 259.

¹¹⁾ Wied. Ann. 35, 792.

¹²⁾ Askenasy u. V. Meyer Lieb. Ann. 269, 56.

mangansäure¹⁾, Kalium- und Natriumperoxyd²⁾ wie durch Elektrolyse wird Silber ebenfalls oxydiert, von ersterer in schwefelsaurer Lösung dabei glatt gelöst. Auch Hydroperoxyd soll nach Weltzien³⁾ und Berthelot⁴⁾ Silber oxydieren und die Zersetzung des Hydroperoxyds geht nach Berthelot, ebenso wie ich es am Platin fand, mit sauerstoffreiem Silber viel langsamer, als wenn Spuren Oxyd vorhanden sind, das als lebhaftes Oxydationsmittel, wie Platinoxydul, das Hydroperoxyd zersetzt.

Kupfer oxydiert sich bei 264° und verbindet dann Knallgas durch abwechselnde Reduktion und Oxydation, zuweilen mit Explosion, wie Platin.⁵⁾ Schwefelkohlenstoffdämpfe, die erst bei 144—146° nach Pringsheim von selbst flammen, entzündeten sich einmal in einem kupfernen Dampftrockenschrank des Karlsruher chem. Laboratoriums, wobei die Temperatur der Dämpfe 98° C nicht übersteigen konnte. Bei Gegenwart von Kali schwärzt sich Kupfer an der Luft beim Erwärmen und bläut dann saure Jodkaliumstärke.⁶⁾

Nickel, Kobalt und Wismut oxydieren sich ebenfalls an der Luft (Anlauffarben), und auch sie bläuen dann Jodkaliumstärke. Die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Kobalt-, Nickel- und Wismutoxydul geht nach Schönbein⁷⁾ gleicherweise unter Zwischenbildung eines höheren Oxyds vor sich, das Schönbein für identisch mit dem aus Metall oder Hydroxydul an der Luft entstandenen höheren Oxyd hält. Die Aktivierung des Sauerstoffs zur Oxydation von Ammo-

¹⁾ Friedheim, Ber. 21, 307.

²⁾ Gmelin-Kraut II 1, 16 u. Chem. Centralbl. 1864, 712.

³⁾ Lieb. Ann. 142, 105.

⁴⁾ J. B. 1880, 251; s dagegen v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 749 u. 2769.

⁵⁾ Dammer, anorg. Chem. I, 412 u Hofmann, J. B. 70, 197;

s. a. Heyn, Chem.-Ztg. Rep. 1901 I, 137.

⁶⁾ Kappel, Arch. Pharm. 1882, 577.

⁷⁾ J. pr. Chem. (1) 93, 54.

niak bei der Kupferautoxydation lässt auch hier auf primäre Superoxydbildung schliessen. Schönbein und Löw¹⁾ nehmen Oxydbildung als wirksames Prinzip an.

Gold²⁾ wird sowohl elektrolytisch anodisch als auch beim Erhitzen auf 160° oxydiert.

Von den näheren Verwandten des Platins oxydiert sich Palladium noch leichter als Silber. Mit Salzsäure und Luft giebt es in feiner Verteilung bald eine gesättigte Lösung.³⁾ Die Absorptionswärme von Palladium und Sauerstoff spricht nach Mond, Ramsay und Shields⁴⁾ für die Bildung von Oxydulhydrat. Natürliches palladiumhaltiges Gold ist nach Johnson⁵⁾ von einer Schicht Palladiumoxydul umgeben. Beim Erwärmen läuft Palladium bläulich an und wird bei Rotglut fast quantitativ in Palladiumoxydul übergeführt, das im Vakuum den Sauerstoff natürlich nicht abgiebt.⁶⁾ Bei höherer Glut wird das Oxydul wieder zersetzt. Beim Schmelzen in oxydierender Atmosphäre spritzt es nach Deville und Debray⁷⁾ noch stärker wie Silber und Platin, weil es leichter oxydabel ist. In der Weingeistflamme kann man wie beim Platin die abwechselnde Oxydation und Reduktion leicht verfolgen.⁸⁾ Die Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Palladium, ebenso wie beim Platin, ist besonders drastisch aus der Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden und Säuren zu ersehen⁹⁾, und daher wird wohl auch die aktivierende Wirkung des Palla-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1506.

²⁾ Gmelin-Kraut I 2, 22.

³⁾ Fehling's Handwörterbuch IV, 1096.

⁴⁾ Z. f. anorg. Chem. 16, 326.

⁵⁾ Berz. J. B. 18, 214.

⁶⁾ Z. f. anorg. Chem. 16, 325, u. Dammer, anorg Chem. III, 876.

⁷⁾ Lieb. Ann. 104, 228.

⁸⁾ Graham-Otto-Michaëlis, anorg. Chem IV, 1313.

⁹⁾ Coquillion, J. B. 73, 300.

diumwasserstoffs auf Luftsauerstoff — Jodkaliumbläuung, Indigoentfärbung, Kohlenoxydoxydation — ein Zwischenoxyd als Ursache haben, das, so lange Wasserstoff vorhanden ist, unter Mitwirkung von primärem Hydroperoxyd sich bilden kann.

Feine Rhodiumteilchen¹⁾ werden, an der Luft erhitzt, schwarz unter Gewichtszunahme, ohne konstant zu werden, in Wasserstoff wieder grau unter Gewichtsabnahme. Ruthenium²⁾ wird beim schwachen Glühen zu Ru_2O_3 , oxydiert sich aber noch weiter und verflüchtigt sich schliesslich. Osmium verflüchtigt sich im Sauerstoff schon unter 170° . Auch Iridium geht im Sauerstoff bei verhältnismässig niedriger Temperatur fort, oxydiert sich aber schon lange vorher, schon bei schwachem Erhitzen unter IrO_2 -Bildung.

Hiernach wäre es sogar zu verwundern, wenn allein Platin nicht oxydierbar sein sollte, wie verschiedentlich³⁾ bisher angenommen wurde. Die Bedeutung ihrer Oxydierbarkeit aber für ihre aktivierende Fähigkeit zeigt sich bei diesen Metallen darin, dass die Reihenfolge ihrer Oxydierbarkeit die gleiche ist wie diejenige ihrer Fähigkeit, Wasserstoff zu verbrennen, nämlich: 1. Osmium, 2. Palladium, 3. Platin, 4. Gold und 5. Iridium.⁴⁾

4. Einwirkung von Platin und Sauerstoff auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Angesichts aller dieser Thatsachen muss die Annahme einer chemischen Verbindung des Sauerstoffs im Mohrplatin

¹⁾ R. W. Hall, J. Amer. chem. soc. 22, 494.

²⁾ Chem. Centralbl. 1899 I, 520.

³⁾ St. Claire-Deville u. Debray, J. B., 78, 123; Wilm, Ref. Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2226.

⁴⁾ Am. chem. J. 16, 163, Ref. Ber. d. d. chem. Ges. 27, 462; s. a. Dammer, anorg. Chem. I, 412.

zunehmend als erwiesen gelten. De la Rive stellte dazu die Theorie auf, dass diese Sauerstoffverbindung durch ihr Werden und Vergehen das wirkende Prinzip der Sauerstoffaktivierung im Mohr sei. Den naheliegenden Gedanken, die bekannten Oxyde des Platins in ihrer Wirksamkeit mit dem Platinmohr zu vergleichen, um dadurch die Richtigkeit dieser Anschauung zu prüfen, verwirklichte vor einer Reihe von Jahren E. von Meyer.¹⁾ Er liess ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Sauerstoff in Gegenwart von Platin einwirken und bestimmte darauf das Verhältnis des umgewandelten Kohlenoxyds zum verbrannten Wasserstoff — v. Meyer nennt es den Affinitätskoeffizienten (Wasserstoff = 1) —. Der gleiche Koeffizient wurde alsdann für Platinoxydul, Platinoxyd und Platinoxydhydrat bestimmt, derart, dass der gasförmige Sauerstoff durch den chemisch gebundenen dieser Oxyde ersetzt wurde. Dabei ward nun gefunden, dass von Platinmohr weit mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff oxydiert wird. Die gefundenen Affinitätskoeffizienten schwanken zwar, infolge stetig veränderten Verhältnisses der Gasmischung und der Einwirkungszeiten sehr stark, zwischen 3 und 10, sind aber sämtlich ungleich höher als die bei Anwendung der Oxyde gefundenen, die sich zwischen 0,6 und 1,2 bewegen, so dass zu schliessen wäre, dass der chemisch gebundene Platinsauerstoff ganz anders wirkt als der freie, durch Platin aktiv gewordene Sauerstoff, woraus dann v. Meyer folgerichtig weiter schliesst, dass die de la Rive'sche Theorie unzulässig sei.

Es sollen nun keineswegs die Ergebnisse der sehr umsichtig angestellten Versuche angezweifelt werden, sie konnten im Gegenteil in einigen wenigen Fällen, in denen unter ähnlichen Bedingungen von mir gearbeitet wurde, bestätigt

¹⁾ J. pr. Chem. (2) 14, 127.

Tab. I. Versuche mit Platinmohr nach E. von Meyer.¹⁾

	1 a.	1 b.	2 a.	2 b.	3.	4 a.	4 b.	4 c.	5 a.	5 b.	5 c.	6 a.	6 b.	7 a.	7 b.	8 a.	8 b.	9.
H ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CO	26	48	44	43	43	43	43	43	52	27	48	44	48	23	23	30	30	43
O ₂	38	69	50	128	28	22	22	22	27	27	12°	85°	5°	100°	7°	90°	90°	26
T	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 St. bei 70° u. 16 "
t	30'	28'	120'	100'	220'	360'	240'	1440'	1020'	1440'	—	75'	8'	1440'	70'	270'	50'	9.
Chr.	11,7	10,6	16,4	14,1	21,8	16,4	14,4	14,7	18,8	16	18,4	13	10,4	18,6	13,1	10,7	13,2	14,8
Koeff.	3,84	3,08	6,3	4,2	6,1	7,06	9,4	9,4	7,4	11,54	13,4	7,6	3,8	7,7	3,1	9,9	7,8	6,7

Tab. II. Versuche mit Platinmohr nach L. Wöhler.¹⁾

	1 a.	1 b.	1 c.	1 d.	2 a.	2 b.	2 c.	3 a.	3 b.	4 a.	4 b.	4 c.	4 d.	5 a.	5 b.	5 c.	5 d.	6 a.	6 b.	6 c.	6 d.	6 e.	6 f.
T	35'	35'	35'	1'	10'	35'	35'	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°
t	14,8	10,8	13,2	15,1	25,6	13,6	14,4	8,5	4,5	10,8	12,1	2,3	10,5	1,54	7,2	8,0	12,0	7,5	6,1	—	0	0	1,8
CO ₂	21	14,2	17,3	19,4	27	42,3	43	17,2	10,8	16,1	23,5	5,1	27,3	20,1	16	15,6	15,7	11,4	39,4	7,7	6,0	0	0
Chr.	1,7	1,9	1,95	2,0	2,9	0,58	0,61	1,03	1,2	1,6	1,1	0,92	0,72	0,13	0,9	1,07	0,91	0,33	2,0	—	—	—	—
Koeff.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tab. III. Versuche mit Platinoxyden nach E. von Meyer.

	PtO		PtO ₂		Pt(OH) ₂		PtO(OH) ₂	
	10 a.	10 b.	11 a.	11 b.	12.	13 a.	13 b.	13 c.
H ₂	100	100	100	100	100	100	100	100
CO	146	65,2	132	132	90	90	90	90
t	15'	50'	1'	240'	120'	960'	720'	720'
Chr.	8,2	14,6	16,7	23	11,9	30,78	24,6	24,6
Koeff.	0,82	0,69	0,61	1,5	1,14	1,19	0,97	0,97

¹⁾ In den Tabellen I u. III bedeutet $\frac{H_2}{CO}$ das Verhältnis des Gasmischtes; in II u. IV ist $\frac{CO}{CO}$ stets fast gleich $\frac{40}{40}$ ccm, $O_2 = 20$ ccm. T ist die Temperatur, t die Einwirkungszeit; Chr. ist die Kontraktion nach der Einwirkung, bei II u. IV ebenso wie das bestimmte Kohlendioxyd in Kubikzentimetern gemessen. Koeff. ist der Affinitätskoeffizient des Kohlenoxyds (Wasserstoff = 1).

Tab. IV. Versuche mit Platinoxyden nach L. Wöhler.

	Platinoxydul.			Platindioxyd.		
	1.	2.	3 a.	3 b.	4 a.	4 b.
CO ₂	19,7	22	15,3	12,4	26,8	23,6
t	35'	8'	—	—	42 St.	24 St.
Chr.	31,4	47	16,9	15,8	26,7	20,8
Koeff.	1,4	0,9	2,5	2,0	3,04	4,92

werden. Es wurde indessen beobachtet, wie das auch schon E. v. Meyer festgestellt hat (Tab. I, 6—8), dass durch Erhöhung der Temperatur die Affinitätskoeffizienten bedeutend niedriger werden (Tab. II, 4 a—e u. 5 d), was mit dem früheren Befund E. v. Meyers¹⁾ übereinstimmt, wonach der Affinitätskoeffizient bei der Verpuffung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff durch den Funken, also bei viel höherer Temperatur, zwischen 0,3 und 0,8 liegt. Zieht man dazu in Betracht, dass auch durch Verdünnung des Gasgemisches mit indifferenten Gasen (Kohlendioxyd und Stickstoff), was natürlich Erniedrigung der Reaktionstemperatur zur Folge hat, nach v. Meyer die Reaktion sich verlangsamt und der Coëffizient steigt (Tab. I 4c u. 5b), und dass die Reaktion mit Platinmohr langsam und allmählich, die mit den Oxyden, besonders Oxydul, sehr energisch, also bei viel höherer Temperatur verlief,²⁾ so liegt der Gedanke nahe, dass die abnorm grosse Verschiedenheit in der Absorption des Kohlenoxyds und Wasserstoffs durch die verschieden hohe Reaktionstemperatur verursacht wurde; denn es wurde festgestellt, dass mit Erhöhung der Temperatur die Menge des verbrannten Wasserstoffs wächst, die des Kohlenoxyds abnimmt. Der Grund aber für die heftigere Reaktion und die damit verbundene Temperaturerhöhung bei den Oxyden gegenüber Mohr ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass letzteres in mit Steinkohle, Koaks und Zuckerkohle stark verdünnten zusammengebackenen scharf ausgeglühten Kugeln, also sehr wenig aktiv, angewandt wurde, während die Oxyde als reine und fein verteilte Substanzen Verwendung fanden.¹⁾

¹⁾ J. pr. Chem. (2) 10, 300.

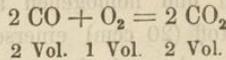
²⁾ J. pr. Chem. (2) 14, 131.

¹⁾ Dass in der Wirkung der verschieden fein verteilten Aggregatformen des Platins ein grosser Unterschied besteht, wurde im Vorhergehenden gezeigt und konnte bei E. v. Meyer's Arbeiten noch nicht Berücksichtigung finden.

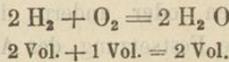
Bei einer Wiederholung dieser Untersuchungen wurden daher vor allem stets gleiche Mengen (80 ccm) desselben Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches (1:1) während derselben Reaktionszeit (35 Minuten) der Einwirkung gleicher Mengen eines feingepulverten und homogenen aktiven Platinmohrs (0,35 g) mit Sauerstoff (20 ccm) einerseits, entsprechenden Mengen Platinoxydul- und -oxydpulvers andererseits ausgesetzt. Die Menge angewandten Sauerstoffs war so berechnet, dass sie für jedes von beiden Gasen, Wasserstoff und Kohlenoxyd, allein grade hinreichend gewesen wäre, so dass eine Mehrabsorption des einen oder andern direkt die grössere Affinität zeigte. Die Festsetzung des Affinitätskoeffizienten geschah durch Absorptionsbestimmung des Kohlendioxyds in dem Gasrückstand mit Kalilauge. Es sei dem Folgenden vorausgeschickt, dass unter diesen veränderten vergleichbaren Verhältnissen so grosse Unterschiede in der Wirkung des Platinmohrs und derjenigen von Platinoxyden, wie die früher angegebenen, nicht bestehen, dass im Gegenteil Platinoxydul sogar ziemlich gut in seiner Wirkung mit Mohr übereinstimmt.

Die Versuche wurden in einer Bürette (s. Tafel I, Fig. 2) mit Dreiweghahn über Quecksilber vorgenommen, wobei durch Heben und Senken des Niveaurohrs während der Reaktion sich Druckdifferenzen ausgleichen liessen. Der Mohr und die Oxyde fanden in einem kleinen Glaseimer Platz (a in Tafel I, Fig. 3), der zu Beginn auf das Glasrohr, welches im Gummistopfen b den Quecksilberzufluss vermittelt, gesetzt wird und mit dem Quecksilber darauf schwimmend steigt. Das Luftvolumen, welches mit dem Eimer in der Bürette blieb, war meist gleich und wurde mit in Rechnung gesetzt. Das vorher über Wasser abgemessene Gasgemisch ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$) wurde zugelassen, darauf die Kontraktion abgelesen, der gesamte Gasrest in eine Hempel'sche Pipette mit Kali gedrückt, und das absorbierte Kohlendioxyd in einer Bürette

über Wasser bestimmt. Dem gefundenen Kohlendioxyd gleich ist die Menge absorbierten Kohlenoxyds. Die Hälfte dieses Volumens entspricht der Kontraktion, welche die Bildung von Kohlendioxyd hervorruft:



Von der Gesamtkontraktion abgezogen, ergibt sie die als Wasser verschwundene Gasmenge, von der zwei Drittel Wasserstoff sind.



Versuch 1a der Tabelle II sei als Beispiel ausführlicher angegeben:

Gasgemisch: 39,87 ccm H_2 + 38,08 CO + 21,75 O_2 + 3,1 ccm Luft = 102,8 ccm.

Gesamtkontrakt.: 102,8 — 81,8 = 21 ccm.

Kohlendioxyd: 81,8 — 67,0 = 14,8 ccm; sein Volumen ist gleich dem des umgewandelten Kohlenoxyds.

Kontraktion für CO_2 : $\frac{14,8}{2} = 7,4$ ccm;

„ H_2O : 21 — 7,4 = 13,6 ccm;

Verbrannter Wasserstoff: $13,6 \cdot \frac{2}{3} = 9,1$ ccm;

Affinitätskoeffizient: $\frac{39,87 \cdot 14,8}{38,08 \cdot 9,1} = 1,7$.

Temperaturschwankungen während der Analyse wurden berücksichtigt.

Wasserstoff und Sauerstoff waren durch elektrolytische Wasserzersetzung, Kohlenoxyd aus Oxalsäure und Schwefelsäure gewonnen worden. Ihre Reinheit wurde gasanalytisch

festgestellt. Sie wurden in besonders grossen Hempel-Pipetten (600 ccm Inhalt), das Kohlenoxyd über Kalilösung, aufbewahrt, so dass jede Verunreinigung durch Luft, wie sie immer durch die grossen Mengen Gasometersperrwasser oder infolge undichter Gummiverschlüsse des Gasometers verursacht wird, unmöglich war.

a. Einwirkung von Platinmohr mit Sauerstoff.

Der Mohr war nach Löw hergestellt (s. S. 29) und nach mehrtägigem Stehen an der Luft im Exsiccator getrocknet worden. Bei Versuch 1a wurde das Gasmisch sehr schnell zum Mohr zugelassen, wobei eine kleine Entflammung eintrat, und der Mohr lebhaft erglühte. Es wurde sofortige Kontraktion von 8 ccm konstatiert, nach 20 Minuten eine weitere von 11,5 ccm, während in den folgenden 15 Minuten nur mehr Abnahme von $1\frac{1}{2}$ ccm sich zeigte. Der Mohr sah an der Oberfläche metallisch aus und war gesintert, ohne Reaktion gegen Jodkalium; am Boden des Eimers war der Mohr in Aussehen und Reaktion wenig verändert. Bei Versuch 1b wurde das Gas langsam zugelassen, noch langsamer bei 1c, und bei Versuch 1d so langsam, dass man 25 Minuten dazu brauchte. Hierbei trat keine Entflammung und kein Erglühen des Mohrs ein. Die Koeffizienten (1,9; 1,95; 2,0) sind ein wenig grösser wie bei 1a (1,7).

Viel deutlicher geht der Einfluss der Reaktionsheftigkeit aus den Versuchen 2a—c hervor. In Versuch 2a wurde zu einem Mohr neuer Herstellung, der auf dem Wasserbade getrocknet war, in die luftleere Bürette das Gasmisch schnell eingelassen. Ohne jedes Erglühen oder Entflammen fand gleichmässige lebhafte Kontraktion statt mit dem Resultat 2,9. Lässt man dagegen den Mohr durch das ganze Gasmisch hindurchfallen (Versuch 2b und c), was im gleichen Apparat mit etwas veränderter Bürette (s. Tafel I

Fig. 4) von a aus bei Schluss von Stöpsel b durch Dreiweghahn e geschehen kann, so erglüht jedes Körnchen Mohr, die Reaktion ist heftig, und es wird sofort der gesamte Sauerstoff verbraucht zur Oxydation von 23,7 bzw. 23,9 ccm Wasserstoff und 13,65 bzw. 14,4 ccm Kohlenoxyd, was den Affinitätskoeffizienten 0,58 und 0,60 entspricht. Es wird also durch Platinmohr bei sehr heftiger Anfangsreaktion mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd oxydiert, wie nach E. v. Meyer auch bei der Verpuffung dieser Gase mit Sauerstoff.

Das zeigte sich ebenfalls in den Versuchen 3 und 4, wobei aber die Aktionszeit nur 10 Minuten betrug. Hier musste der Koeffizient also niedriger sein wie bei 1a, da die Reaktion gegen Schluss immer sehr langsam ist. Versuch 3a wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie 1a angestellt. Die sofortige Kontraktion betrug 8,4, nach 10 Minuten noch weitere 8,8 ccm. Der Koeffizient war nur 1,03, d. h. es wurden gleich viel Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrannt. Bei 3b betrug die Gesamtkontraktion 10,8, der Koeffizient 1,2.

Versuch 4a—e lässt den Einfluss der äusseren Temperatursteigerung (100° C) auf die Heftigkeit der Reaktion und auf die Koeffizienten gegenüber Versuch 1a erkennen. Die Versuche wurden in hintenstehend abgebildeter Bürette (Fig. 5 auf Tafel II) mit angeschmolzenem Glasmantel vorgenommen, durch welchen längere Zeit hindurch Wasserdampf strich. Nachdem das Quecksilber und das Platin durchhitzt waren, wurde das Gasgemisch zugelassen, und zwar wegen der Gasausdehnung in der Hitze nur etwa je 70 ccm. Die Kontraktion konnte nicht, wie bei den bisherigen Versuchen in der Versuchsbürette selbst, sondern musste nach dem Überleiten in eine andere Bürette über Wasser abgelesen werden, worauf der Kohlensäuregehalt des Gasrestes bestimmt wurde. Infolge der höheren Temperatur muss

bei diesen Versuchen die Geschwindigkeit steigen, mit ihr die Reaktionswärme, diese wird wieder eine Steigerung ersterer hervorrufen, und so fort. Bei 4 a und 4 b betrug die Einwirkungszeit 35 Min., 4 c, d und e wurden so ausgeführt, dass das Gasgemisch hinzugelassen und sofort zurückgedrückt wurde. Bei ihnen ist daher der Affinitätskoeffizient für Kohlenoxyd kleiner, 0,92, 0,72 und 0,13, es wurde also mehr Wasserstoff oxydiert als bei 4 a und b mit den Koeffizienten 1,6 und 1,1. Zugleich geht aus diesen Versuchen hervor, dass unter gleichen Umständen unaufgeklärt einmal die Kontraktion gross sein kann (4 b, d und e), ein anderes Mal viel kleiner (4 a und c), und dass dann der grösseren Kontraktion, d. h. der heftigeren Reaktion, der kleinere, und umgekehrt der geringeren Kontraktion der grössere Koeffizient für die Kohlenoxydoxydation entspricht. Welche Zufälle dabei auftreten können und das Resultat ganz abnorm verändern, zeigt Versuch 4 e. Hier durchzuckte mit Explosion eine Flamme das ganze Gasgemisch, aber sonderbarerweise erst nachdem es vollständig eingelassen worden war, also erst nach 2 Sekunden, so dass das ganze Gemisch explodierte, und hier der besonders niedrige Koeffizient 0,13 erhalten wurde. Sehr heftig war auch die Reaktion bei 4 d, der Mohr erglühte stark, war nachher zusammengebacken und von metallischem Aussehen.

Versuch 5 zeigt in 5 d ebenfalls den Einfluss der Steigerung äusserer Temperatur in der gleichen Richtung, besonders aber die Wirkung des höheren Sauerstoffgehalts im Mohr. Ein mehrere Tage im Diphenylaminbade erhitzter Mohr (II) (s. S. 46) mit reichem Sauerstoffgehalt — 2,2% Glühverlust — wirkte viel heftiger auf das Gasgemisch wie der bei gewöhnlicher Temperatur oxydierte Mohr, z. B. in Versuch 1 a, derart, dass bei Versuch 5 a und b eine sofortige Kontraktion von 14,1 bez. 12,8 ccm eintrat, wobei das Platin zu einer festen metallischen Kruste zusammenbackte, die eine

fernere Einwirkung des darunter befindlichen Mohrs so gut wie unmöglich machte. Eine Kontraktion von nur 1,5 bezügl. 3,2 weiteren ccm wurden in den folgenden 35 Min. wahrgenommen. Diese auffällige Thatsache des Reaktionsstillstandes, die auch E. v. Meyer bei der Einwirkung in höherer Temperatur wahrgenommen hatte und sich nicht erklären konnte (Tab. I, Vers. 9)¹⁾ beruht in der That auf dieser Reduktion des Mohrs zu gesintertem kompakten Metall, das nicht mehr wirksam ist. Es zeigt dies deutlich der analog ange stellte Versuch 5 c, und auch aus Versuch 6 c, 6 d und anderen weiter unten beschriebenen Versuchen geht dies hervor. Ähnlich wie bei 5 a und b wirkte in 5 c der Mohr lebhaft mit einer Kontraktion von 15,7 ccm. Nach dem Stillstand der Reaktion wurde das Gas aus der Bürette entfernt, die metallische Platinkruste unter Vermeidung von Luftzutritt mit einem Draht zerstoßen, und der darunter befindliche unverbrauchte Mohr durch Umrühren an die Oberfläche gebracht; darauf liess man das vorher entfernte Gasmisch wieder hinzu, das nunmehr von neuem fast ebenso lebhaft reagierte, wie bei der ersten Einwirkung und gleichfalls an der Oberfläche metallisch wurde. Die neue Kontraktion betrug 11,4 ccm. Aus dem vorhandenen gesamten Kohlendioxyd ergab sich fast der gleiche Koeffizient — 0,9 — wie bei 5 a und 5 b — 0,9 bez. 1,07 — so dass in allen 3 Fällen eine übereinstimmende Bevorzugung des Wasserstoffs gegenüber Versuch 1 a (Koeff. = 1,7) infolge der durch den grösseren Sauerstoffgehalt des Mohrs hervorgerufenen heftigeren Reaktion zu konstatieren ist. Noch auffälliger wird diese Thatsache durch Versuch 5 d, der die Einwirkung des gleichen Mohrs bei 100° zum Gegenstand hatte. Die Reaktion war sehr heftig und mit Knall verbunden, die Kontraktion sehr schnell und gross — 39,4 ccm

¹⁾ J. pr. Chem. (2) 13, 147/8.

(sofort ca. 30 ccm, in den folgenden 35 Min. der Rest, ca. 10 ccm), — der Affinitätskoeffizient war 0,33.

Versuch 6 zeigt als Ergänzung zu Versuch 5 das Verhalten von Mohr mit geringem oder gar keinem Sauerstoffgehalt. Er reagiert sehr langsam, die Temperatur bleibt daher niedrig, und die Reaktion hört bald ganz auf. Zu Versuch 6a wurde Platinmohr durch Kochen mit Salzsäure inaktiviert und in Wasserstoff getrocknet. Er erglühte aber, sobald er an die Luft kam und wurde dadurch wieder etwas aktiv gegen saures Jodkalium. Er bewirkte im Gasgemisch eine allmähliche Kontraktion von 7,2 ccm in den ersten 3 Minuten, die in den folgenden 32 Minuten nur um 0,5 ccm zunahm. Der Koeffizient war 2,0. Der bei 6b verwendete Mohr war in Kohlendioxyd mit Salzsäure inaktiviert worden, aber nicht völlig, auch er reagiert noch spurenweise gegen saures Jodkalium und bewirkte nach 3 Minuten eine Kontraktion von 5,5 ccm, nach weiteren 15 Minuten eine solche von 0,5 ccm, dann zeigte er sich indifferent. Bei 6c und 6d wurde der Mohr in Kohlendioxyd mit kochender Salzsäure im U-Apparat Tafel I, Fig. 1, völlig inaktiviert und mit Alkohol und Aether in Kohlendioxyd getrocknet. Beide Proben waren vollständig inaktiv gegen Jodkalium und auch gänzlich ohne Wirkung auf das Gasgemisch. An der Luft wurde solcher Mohr nach einigen Tagen wieder schwach aktiv. Er rief dann in der Bürette nach 24 Stunden 2,6 ccm Kontraktion des Gasgemisches hervor (Versuch 6e). Auf dem Wasserbade erhitzt wird die Aktivierung dieses Mohrs viel stärker, und dementsprechend ebenfalls die Einwirkung auf das Wasserstoff-Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisch, letzteres um so mehr, wenn die Einwirkung darauf bei Wasserdampf Temperatur geschieht, wie im Versuche 6f. Die Kontraktion betrug hierbei 8,1 ccm, der Koeffizient 0,73. Für Versuch 6g wurde der inaktivierte Mohr bei Luftabschluss mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) in

Kohlendioxyd oxydiert, mit Wasser längere Zeit ausgekocht und in Kohlendioxyd durch Erwärmen getrocknet. Er war stark aktiv gegen saures, inaktiv gegen neutrales Jodkalium. Das Resultat ist sehr interessant. Die Einwirkung auf das Gasgemisch (2 Teile CO, 2 Teile H₂ und 1 Teil O₂) war nur wenig heftig und mit einer sofortigen Kontraktion von nur 5 ccm verbunden, die nach weiteren 7 Minuten um 5 ccm wuchs, und nun allmählich, aber ständig in je 10 Minuten um 0,5 ccm ungefähr, zum Schluss weniger, zunahm, um nach 18 Stunden das Maximum der Kontraktion mit 28,2 ccm zu erreichen. Dass bei solcher langsamen Reaktion mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff umgewandelt sein würde, war nach dem früher Gesagten zu erwarten, der Affinitätskoeffizient war denn auch entsprechend dem sehr ruhigen Verlauf der Reaktion sehr hoch: 4,9. Der Sauerstoff musste nach der Berechnung aufgebraucht sein, was durch Untersuchung des Gasrückstandes bestätigt wurde.

In Wasserstoff scharf geglühter Mohr reagiert, wie ich weiter fand, gar nicht auf das Kohlenoxydgasgemisch, aber auch nicht auf Knallgas. Indessen auch frisch bereiteter Platinschwamm, welcher entweder mit Explosion oder doch wenigstens langsam Knallgas vereinigt, wirkt auf das Kohlenoxydgemisch so gut wie nicht ein. Nach 48 Stunden war nur eine Kontraktion von 1,5 ccm, bei einem zweiten Versuch nur von 0,3 ccm, wahrzunehmen. Der Versuch wurde sowohl über Quecksilber wie über Wasser als Sperrflüssigkeit vorgenommen. Ebenso wenig verbindet frisch bereiteter Schwamm Kohlenoxyd allein (20 ccm) mit Sauerstoff (40 ccm). Nach 14 Stunden war nur eine Kontraktion von 1 ccm eingetreten.

Bei dem Vergleich meiner in Tabelle II zusammengefassten Resultate mit denen E. v. Meyers in der Tabelle I fallen die durchweg viel niedrigeren Affinitätskoeffizienten auf, die sich, abgesehen von einigen abnorm angestellten und

verlaufenen, daher nicht in Betracht zu ziehenden Versuchen, zwischen 0,5 und 2 bewegen gegenüber den Koeffizienten 3—10 der Tabelle I, was nur auf die ganz andere Beschaffenheit und Reinheit des von mir angewandten Mohrs zurückgeführt werden kann. Auffallend erscheinen auch die Abweichungen der vergleichbaren Resultate jeder Tabelle untereinander, wenn auch die Differenzen in der Tabelle II¹⁾ infolge der von mir möglichst übereinstimmend gehaltenen Bedingungen viel kleiner sind als die der Tabelle I.²⁾ Sie sind eben unvermeidlich wegen der nicht zu hindernden Differenzen in der Feinheit und Verteilung des Mohrs, die zudem von der Art der Einbringung und Einwirkung abhängt (Tab. II, 2 b u. c), und sich im Lauf der Reaktion ganz wechselnd ändert (Tab. II, 5 e). Von diesen Faktoren aber, ferner vom Sauerstoffgehalt (Tab. II, 5 a—d, 6 a—g) und der äusseren Temperatur (Tab. I, 6—8; II, 4 a—e u. 5 d), sowie vom Druck (Tab. II, 2 a), ist die anfängliche Reaktionsbeschleunigung und die dadurch erzeugte Temperaturerhöhung abhängig, welche ihrerseits wieder, wie gezeigt wurde, von grösstem Einfluss auf den Affinitätskoeffizienten ist.

Die Thatsache, dass die Menge des durch Platin verbrannten Wasserstoffs mit der Temperatur steigt, die des Kohlenoxyds abnimmt, wird durch folgende von mir gefundene katalytische Wirkung des Platins aufgeklärt. Lässt man Kohlendioxyd und Wasserstoff getrocknet über Platinmohr streichen, der im Glaser'schen Ofen schwach erhitzt wird, so bildet sich sofort Wasser in grosser Menge, während ohne Platin nach Hoitsema³⁾ Kohlendioxyd und Wasserstoff erst

¹⁾ Vergl.: 1 b, 1 c u. 1 d: Differenz 0,1; 2 b u. 2 c: Diff. 0; 3 a u. 3 b: Diff. 0,2; 4 a u. 4 b: Diff. 0,5; 4 c u. 4 d: Diff. 0,2; 5 a u. 5 b: Diff. 0,2.

²⁾ Vergl.: 2 a u. 6 a: Differenz 1,3; 3 u. 5 a: Diff. 1,3; 3 u. 4 b: Diff. 3,3.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 25, 686.

über 900°, im Glaser'schen Ofen auch nicht in Spuren, reagieren. Das Kohlendioxyd wird hierbei zu Kohlenoxyd reduziert, eine Abscheidung von Kohle auf dem Platin konnte weder wahrgenommen noch durch Gewichtsveränderung konstatiert werden. Diese Reduktion des Kohlendioxyds durch Wasserstoff wird daher ebenfalls bei den besprochenen Versuchen der Vereinigung von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff durch reines Platinmohr eintreten, da die Reaktionswärme hierbei die Temperatur so sehr steigern kann, dass der Mohr zu glühen beginnt und selbst Explosion eintritt. Je höher also die Temperatur ist, um so mehr Wasser bildet sich, um so weniger Kohlensäure wird gefunden, um so grösser ist aber die Kontraktion, um so kleiner der Koeffizient.

Von E. v. Meyer ist nachgewiesen, dass die Beimengung indifferenten Gase, wie Kohlendioxyd, die Koeffizienten vergrößert (Tab. I, 5 b). Nach dem Gesagten erklärt sich das so, dass dadurch die Temperatur erniedrigt wird. Im Gegensatz dazu steht scheinbar die weitere Beobachtung v. Meyers (Tab. I, 5 c), dass bei Zusatz von Kali, welches die hindernde Kohlensäure absorbiert, trotzdem der Koeffizient nicht kleiner wird. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich aber nunmehr einfach dadurch, dass die den Koeffizienten verkleinernde Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff unmöglich wird, weil Kali das erstere jeweils gleich absorbiert.

Unaufgeklärt aber ist die weitere Thatsache, die unzweifelhaft aus den Versuchen E. v. Meyers (Tab. I, S. 59) und den meinigen (Tab. II, besonders 1 d, 2 a und 6 g) hervorgeht, dass Kohlenoxyd leichter als Wasserstoff durch Platin¹⁾ verbrannt wird, obwohl die molekulare

¹⁾ Auch bei der Sauerstoffaktivierung durch Phosphor wurde die gleiche Thatsache beobachtet (Bousseignault, J. B. 1864, 120).

Verbindungswärme wie die Verbrennungstemperatur bei beiden fast gleich ist. Diese Bevorzugung wird um so stärker bemerkbar, je mehr die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff gehindert, d. h. je mehr eine Temperaturerhöhung über ein gewisses Mass hinaus vermieden wird. Nicht mehr als der Versuch einer Erklärung soll der Hinweis sein, dass nach den kürzlich erschienen Arbeiten von Harbeck und Lunge¹⁾ das Kohlenoxyd mit Platin und Palladium eine chemische Verbindung eingeht²⁾ — für Silber wird auch von Berthelot³⁾ eine solche wahrscheinlich gemacht — die sehr leicht mit Sauerstoff reagiert, vielleicht auch schneller sich bildet als eine entsprechende Wasserstoffverbindung, zu deren Entstehen erst Molekelspaltung nötig wird. Dass feine Verteilung des Platins hierzu Bedingung ist, erscheint nach den beschriebenen Erfahrungen am Sauerstoff selbstverständlich und um so nötiger, als die Wärmeentwicklung hierbei geringer sein wird als bei Sauerstoff. Thatsächlich tritt auch bei dem weniger fein verteilten Platinschwamm und bei geglühtem Mohr (s. S. 68) — eine Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff nicht ein oder doch nur soweit, als das Platin noch spurenweis oxydhaltig war. Diese völlige Passivität von Platinschwamm gegen das Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff widerlegt auch die Hypothese, dass auf einer stärkeren physikalischen Anziehung von Kohlenoxyd durch Platin gegenüber Sauerstoff die grössere Affinität des Kohlenoxyds beruhe, spricht auch gegen die Annahme von der Wirkung der festen Gaslösung und wird nur durch die Unmöglichkeit chemischer Reaktion mangels der dazu nötigen feinen Verteilung erklärt.

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 16, 58.

²⁾ Vergl. a. Hemptinne (Z. f. phys. Chem. 27, 431), nach welchem Platin und Palladium bei -78° weniger Kohlenoxyd als bei 15° absorbieren.

³⁾ Chem. Centralbl. 1901 I, 771.

b. Einwirkung von Platinoxiden.

Vergleicht man weiter die vergleichbaren Affinitätskoeffizienten für Mohr in meiner Tab. II (z. B. 1a—d) mit derjenigen für Platinoxide der E. von Meyer'schen Tab. III (z. B. 10 u. 11), so sind die Unterschiede nicht mehr so gross, um daraufhin eine gründliche Verschiedenheit in ihrer Wirkungsweise annehmen zu können, immerhin aber, selbst in Anbetracht der unvermeidlichen Differenzen, grösser als sie bei völlig übereinstimmenden Bedingungen sein dürften, wenn die Art ihrer Wirkung die gleiche reine chemische ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass zwar die Aktion bei den Oxyden in der ganzen Substanzmenge statt hat, weil jedes Teilchen oxydiert und daher reaktionsfähig ist, nicht nur der fein verteilte Staub, wie beim Mohr, dass aber die Reaktionswärme geringer ist, da ein Teil der Verbindungswärme von Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff zur Dissoziation der exothermischen Oxyde verbraucht wird, und zwar um so mehr, je exothermischer dieselben sind. Eine beträchtliche Steigerung der Reaktionstemperatur, und damit ein niedriger Koeffizient, wird daher nur dann zu erhalten sein, wenn der Zutritt des Gases zum Oxyd möglichst vollkommen, also dessen Reduktion sehr schnell verläuft.

Diese Vorbedingungen treffen zu bei Versuch 1 in Tab. IV, wo 0,35 g Platinoxidul in feinstem Pulver, dessen Sauerstoffgehalt etwa 20 ccm entspricht, in dem Glasschälchen (Tafel I Fig. 3) auf zwei Etagen in dünner Schicht verteilt war. Das Oxydul (No. 3, s. S. 91) war zwar nach Vorschrift von v. Meyer längere Zeit bei 100° getrocknet worden, enthielt aber noch sehr viel Hydrat. Das Gasgemisch (40 ccm CO + 40 ccm H₂) wurde schnell zugelassen, das Oxydul erglühte stark, und es trat sofortige Kontraktion von 20 ccm ein, die sich nach 15 Minuten auf 31,4 ccm vergrösserte, womit die Reaktion beendet, der Sauerstoff verbraucht war. Affinitätskoeffizient: 1,4.

So niedrige Koeffizienten, wie sie Versuch 2b und c, 4e und 5d der Tab. II ergaben, sind natürlich bei Oxyden nicht zu erwarten, da die hohe Temperatur einer Explosion ausgeschlossen ist, wenn man nicht etwa Oxydul auf das bei jenen Versuchen angewandte Sauerstoffgemisch wirken lässt. Das geschah in Versuch 2 der Tab. IV. Wie vorauszusehen war, trat starker Knall, heftiges Glühen und eine Kontraktion von 47 ccm nach 8 Minuten ein. Der Koeffizient betrug 0,9. Dagegen wird bei allmählicher Reduktion des Oxyduls der Koeffizient grösser werden müssen, was durch Versuch 3a u. b der Tab. IV belegt wird. Wie in Versuch 2b u. c der Tab. II fiel hierbei das Platin durch das Gasgemisch hindurch, und zwar nach und nach, wobei jedes Körnchen erglühte. Die nur allmählich entwickelte Reaktionswärme konnte sich zerstreuen, da sie nicht, wie bei Versuch 1, plötzlich frei wurde und, wie dort, lokale Temperatursteigerung bewirken konnte. Das Oxydul fiel in das Schälchen hinein, das bei diesen Versuchen, ebenso wie bei 2b u. c, Tab. II, mit einem feinen Loch am Boden versehen war, um zu Beginn des Versuchs die Bürette ganz mit Quecksilber füllen zu können, doch so, dass dasselbe beim Einlassen des Gases aus dem Eimerchen wieder ausfliesst und das hineinfallende Oxydul nicht einhüllt. Die Reaktion war nach dem Hineinfallen des Oxyduls stets sofort beendet. Die Kontraktion betrug 16,9 bezügl. 15,8 ccm, als Koeffizienten ergaben sich die Zahlen 2,5 und 2,0. Das samtweiße schwarze Oxydulpulver sah nach dem Versuche grau metallisch und hartkörnig aus, wie geschmolzen.

Aus diesen Versuchen, 1—3, Tab. IV, verglichen mit denen der Tab. II, geht klar hervor, dass der von E. von Meyer angenommene Unterschied in der Wirkungsweise von gasförmigem Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr und dem chemisch gebundenen Sauerstoff des Platinoxyduls bei der Oxydation

eines Kohlenoxydwasserstoffgemisches nicht vorhanden ist. Zugleich aber erhellt wieder daraus, dass für die Grösse der Affinitätskoeffizienten vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit und die davon abhängende Temperaturerhöhung in Betracht kommt, die vielleicht auch die etwas abweichenden Resultate von Meyers, Tab. III, gegenüber Tab. IV verschuldet hat, sei es infolge anderer Menge oder Beschaffenheit des Platinoxyduls oder des Gasmisches.

Ganz besonders wird der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Affinitätskoeffizienten verdeutlicht durch die folgenden Versuche 4 mit Platindioxyd. Das Dioxydhydrat wurde zuvor 16 Stunden hindurch nach v. Meyers Angaben auf $165-170^\circ$ erhitzt, wobei es einen grossen Teil des Hydratwassers, wenn auch nicht das ganze abgibt (vergl. dazu S. 86), und zu 0,25 g davon, etwa 25 ccm Sauerstoff entsprechend, die 80 ccm Gasmisch ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) plötzlich hinzugelassen (4 a). Eine Reaktion war zu Beginn fast kaum wahrnehmbar, in einer halben Stunde trat eine Kontraktion von 1,5 ccm ein, nach weiteren 16 Stunden stieg sie auf 11 ccm, nach 42 Stunden wurde der Prozess unterbrochen. Die Gesamtkontraktion betrug alsdann 26,7 ccm, der Koeffizient 3,04. Das braune, in Säuren und Königswasser unlösliche Dioxyd war durch die Reaktion schwarz und zum Teil in verdünnter Salzsäure, zum kleineren Teil in Königswasser löslich geworden; so dass eine Reduktion zu Oxydul und zum Teil zu metallischem Platin stattgefunden hatte, ein Teil war unverändert geblieben. Zu Versuch 4 b wurde ein Dioxyd angewandt, das aus Platinnitrat durch wochenlanges Erhitzen auf $300-400^\circ$ im Bleibade bis zu konstantem Gewicht hergestellt war (s. S. 86). Es reagierte zu Anfang noch langsamer, Glühen trat natürlich weder hier noch bei Versuch 4 a ein. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden unterbrochen; Kontraktion: 20,8 ccm; Affinitätskoeffizient: 4,92.

Der Koeffizient dieses Oxydes ist also weit grösser als bei irgend einem Versuch mit Mohr, ausser bei dem mit Salpetersäure oxydierten, vorher inaktivem Mohr (Tab. II, 6 g), der in der gleichen langsamen Weise reagierte — in 18 Stunden erst eine Kontraktion von 28,2 ccm veranlasste, mit dem Koeffizienten 5,2 — gerade wie das Dioxyd.

Gleichzeitig geht aus Versuch 4 a und 4 b hervor, wie grosse Differenzen in den Koeffizienten (4,9 und 3,04) durch die Beschaffenheit des Oxydes entstehen können, wie das noch eklatanter der Versuch 4 c beleuchtet, der mit reinem Dioxyd ausgeführt wurde, das durch schwaches Glühen von Natriumplatinchlorid mit Soda entsteht, und von Jörgensen irrthümlich für Platintetroxyd gehalten wurde (s. S. 90). Hier verlief die Reaktion zu Anfang ebenfalls so wenig lebhaft, dass nach 45 Min. nur eine Kontraktion von 4 ccm entstand, die bald darauf aber viel grösser wurde, nach drei weiteren Stunden schon 33 ccm betrug und nach fünf Stunden sich insgesamt auf 34,3 ccm belief, mit dem Affinitätskoeffizienten 1,6, fast gleich dem von E. v. Meyer für Platindioxyd gefundenen (1,5). Auch hier war das vorher graubraune unlösliche Pulver tief schwarz und zum Teil in Salzsäure, zum grössten Teil in Königswasser löslich geworden. Die allmählich grösser werdende Lebhaftigkeit der Reaktion ist hier jedenfalls auf eine schnellere Umwandlung in das rascher reduzierbare Oxydul zurückzuführen, die auch an einem anderen Dioxyd bei dem folgenden Versuch der Reduktion mit Wasserstoff die gleiche Erscheinung herbeiführte.

80 ccm Wasserstoff wirkten auf 0,25 g des im Bleibade auf 300—400° erhitzten Dioxyds ohne jede sichtbare Reaktion in den ersten Minuten. Nach einer halben Stunde war erst eine Abnahme von 3 ccm wahrzunehmen, in der folgenden Stunde aber bereits eine weitere von 17 ccm, in der nächsten Stunde von 5 ccm, worauf die Kontraktion gleichmässig langsam — pro Stunde etwa 2 ccm — fortschritt bis zu

53,4 ccm nach 56 Stunden. Das Dioxyd war alsdann völlig reduziert. Platinoxidulhydrat (0,2 g) dagegen reagiert äusserst lebhaft mit Wasserstoff, so dass sofort 31 ccm unter Glühen und Sintern des Platins absorbiert werden, in der folgenden Stunde nur noch 2,7 ccm und darauf auch nach 12 weiteren Stunden nichts mehr. Das restierende Platin war an der Oberfläche völlig metallisch geworden und ganz inaktiv gegen Jodkalium. Das bei 100° getrocknete Oxydul verhält sich vollkommen analog.¹⁾

Dass das Platindioxyd als sehr beständige letzte Oxydationsstufe weit träger reagieren muss als das Oxydul, war vor auszusehen. Es kann daher nicht bei dem Suchen nach einer Platinsauerstoffverbindung im Sinne de la Rives in Betracht kommen, die sich leicht bilden und zersetzen muss, ebenso wenig das gelbe Platindioxydhydrat, mit dem auch deshalb ein Versuch der bisher besprochenen Art der Einwirkung auf Gasgemisch nicht ausgeführt wurde, um so mehr, als gezeigt werden konnte, dass infolge unkontrollierbarer Umstände die Resultate so geändert werden, dass die Affinitätskoeffizienten scharfe Charakteristika nicht bilden können. Sicher festgestellt ist jedoch durch die mitgetheilten Versuche, dass ein Einwand gegen die de la Rive'sche Theorie auf Grund des Verhaltens von Sauerstoff und Platinmohr einerseits und Platinoxiden andererseits bei der Oxydation von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen nicht erhoben werden kann, und da im Übrigen auch E. v. Meyer²⁾ die Ansicht vertritt, dass „eine starke Bindung des Sauerstoffs jedenfalls nicht zu

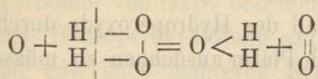
¹⁾ Die Absorption von Kohlenoxyd durch Platinoxidul kann nicht direkt mit der von Wasserstoff verglichen werden, da die entstehende Kohlensäure die weitere Reaktion hindert. Bei Gegenwart von Kali geht die Reaktion lebhaft vor sich, doch weit weniger lebhaft wie mit Wasserstoff, vielleicht dass das Kali viel langsamer nur das Kohlendioxyd zu absorbieren vermag, als es sich bildet.

²⁾ J. pr. Chem. (2) 14, 126.

umgehen ist“, so kann sie, ergänzt durch die Engler'sche Theorie einer primären Peroxydbildung, wie das noch weiter ausgeführt werden soll, und gestützt von Berthelot, Traube Schönbein, bei der Erklärung der Knallgaskatalyse den ihr gebührenden bevorzugten Platz mit Recht wieder einnehmen.¹⁾

5. Der katalytische Zerfall des Hydroperoxyds durch Platinmohr.

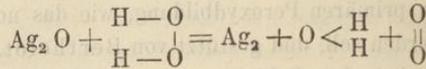
Das Hydroperoxyd ist nach seinem ganzen Verhalten ein Reduktionsmittel,²⁾ es reduziert z. B. Chlor unter Sauerstoffentwicklung zu Salzsäure. Seine Zersetzung durch Permanganat und Braunstein in saurer Lösung ist nicht als eine schwer erklärliche „gegenseitige“ Reduktion anzusehen — Kaliumpermanganat ist kein Reduktionsmittel — sondern als eine glatte Oxydation des Hydroperoxyds, das durch alle starken Oxydationsmittel zerstört wird.



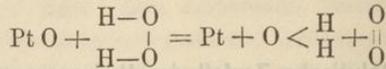
¹⁾ Durch E. v. Meyer (J. pr. Chem. (2) 15, 1) ist ferner ein Beispiel von Katalyse im Sinne de la Rive's näher bekannt geworden, das oxydierte Schwefelplatin $[\text{Pt S}_2 \cdot \text{O}(\text{OH})_2]$, das ganz überraschende Ähnlichkeit mit den Eigenschaften des Mohrs zeigt und sehr deutlich die abwechselnde Aufnahme und Abgabe chemisch gebundenen Sauerstoffs erkennen lässt. Es verliert sein Wasser erst bei 220°, verbrennt Kohlenoxyd und Wasserstoff, wie Platinmohr, unter Erglühen und Pt S-Bildung, oxydiert sich dann wieder, um von neuem HCl, H₂S, H₂SO₃, C₂H₅.OH u. a. aktiv oxydieren zu können u. s. f.; z. B. $\text{Pt}_2 \text{S}_2 \text{O}(\text{OH})_2 + 2 \text{CO} = 2 \text{Pt S} + \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{CO}_2$. Da das durch Reduktion resultierende Pt S lebhaft Sauerstoff aufnimmt, so könnte sich dabei wohl $\begin{array}{c} \text{O} - \text{Pt} = \text{S} \\ | \\ \text{O} - \text{Pt} = \text{S} \end{array}$ bilden, und daraus mit Wasser $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{Pt} = \text{S} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{Pt} = \text{S} \end{array}$. Solche Verbindung, ein Platinsulfhydroperoxydhydrat, würde der Analysenformel und den Eigenschaften, wie sie v. Meyer für das oxydierte Schwefelplatin beschreibt, ganz entsprechen.

²⁾ Weltzien, Lieb. Ann. 115, 121 u. 138, 129. Traube, l. c. 409.

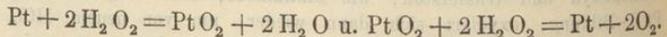
Ebenso verläuft die Zersetzung durch Silberoxyd:



und, wie im folgenden Abschnitt (S. 96) gezeigt werden wird, unter gewissen Bedingungen auch durch Platinoxidul:



Wenn nun, wie bereits bewiesen wurde, das entstehende Platin durch den molekularen Sauerstoff leicht oxydiert wird, so kann der Prozess kontinuierlich fortgehen, die Hydroperoxydzersetzung geht „katalytisch“ vor sich. Diese Annahme einer Zwischenbildung von Platinoxid wurde, wie bereits erwähnt, zuerst von Fairlay¹⁾ gemacht, welcher fand, dass Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer im Gemisch von Hydroperoxyd und Salzsäure gelöst wurden. Moritz Traube²⁾ glaubte ebenfalls die Schönbeinsche³⁾ Ansicht abwechselnder Oxydation und Reduktion bei dem katalytischen Zufall des Hydroperoxyds durch Bleiacetat auf die Katalyse durch Platin ausdehnen zu müssen, in Übereinstimmung mit dem schon früher für die Wirkung der Fermente auf Hydroperoxyd angenommenen Reaktionsverlauf, und in Anbetracht der von ihm⁴⁾ und Schönbein⁵⁾ gefundenen grossen Ähnlichkeit von Platin und Fermentkatalyse. Traube formulierte die hypothetische Wirkung des Platins in folgender Art:



Dass diese Annahme speziell des PtO_2 als Zwischenoxyd nicht richtig ist, habe ich bereits an seinem Verhalten gegen

¹⁾ J. B. 1877, 207.

²⁾ Ges. Abh. S. 409 (1882).

³⁾ J. pr. Chem. (1) 86, 98; 57, 62.

⁴⁾ l. c. 145.

⁵⁾ J. pr. Chem. (1) 89, 32 u. 325.

Hydroperoxyd und auch an seinen übrigen Eigenschaften dargethan.

Neuerdings hat F. Haber¹⁾ sich zu der gleichen Anschauung bekannt, sie jedoch durch die weitere Annahme modifiziert, dass der aufgenommene und zur Oxydation des Hydroperoxyds wieder abgegebene Sauerstoff sich in atomistischer Form im Platinblech gelöst befinde. Euler,²⁾ der ebenfalls atomistisch gelösten Sauerstoff annimmt, hat zudem gefunden, dass im Wasserstoff geglühtes Platinblech auf Hydroperoxyd erst nach einigen Minuten wirkte.³⁾ Diese Beobachtung konnte ich am Platinmohr bestätigen und ihr einige neue hinzufügen, welche für eine chemische Mitwirkung des Platins bei der katalytischen Hydroperoxydzersetzung sprechen.

Platinmohr zersetzt das Hydroperoxyd stürmisch, aktiver Platinschwamm weit schwächer. In Wasserstoff oder in Kohlendioxyd scharf geglühter Schwamm und Mohr, oder durch kochenden Alkohol von Oxyd befreiter Mohr, zersetzen eine halbprozentige Hydroperoxydlösung anfangs kaum, nur äusserst schwach, erst nach mehreren Sekunden wird die Wirkung stärker, und zwar um so schneller, je feiner verteilt das Platin ist. Die dadurch schneller entwickelte Zersetzungswärme trägt sehr zur Beschleunigung bei, und auch durch Erhitzen wird daher die Wirkung erhöht. Ein mit Salzsäure oder Schwefligsäure inaktivierter Mohr wirkt auf Hydroperoxyd zwar ebenfalls nur sehr langsam, aber doch heftiger als Schwamm oder gar geglühter Mohr und bedarf viel kürzerer Zeit als diese zur Entfaltung der vollen Wirkung.

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 18, 39; Z. f. phys. Chem. 34, 513; Z. f. Elektrochem. 7, 441.

²⁾ Wied. Beibl. 24, 949.

³⁾ Über die verschiedenen Theorien der Hydroperoxydkatalyse vergl. Bredig, anorg. Fermente, Leipzig 1901, S. 89, u. Z. f. phys. Chem. 31, 343.

Allgemein ist die Anfangswirkung um so heftiger, je sauerstoffreicher der Mohr ist, die Maximalwirkung tritt um so schneller ein, je feiner verteilt das Platin ist, weil in diesem Zustande viel leichter Oxydation stattfinden kann.

In der Kälte tritt bei der Platinkatalyse des Hydroperoxyds keine durch Glühverlust sehr merkliche Veränderung im Sauerstoffgehalt des Platins ein, und auch die Reaktion gegen Jodkalium bleibt bestehen. Dieser Bestand des Sauerstoffgehalts trifft jedoch nur für den weniger aktiven Platinoxydulsauerstoff zu, der allerdings den grössten Teil des Platinsauerstoffs ausmacht und in der That, wie noch gezeigt werden soll s. S. 95, von Hydroperoxyd in der Kälte nicht reduziert wird. Die kleine Menge eines zweiten Platinsauerstoffs erleidet dagegen einen Wechsel, sichtbar durch die Zunahme der anfänglichen Reaktionsstärke bis zu einem Maximum und die Wiederabnahme bis zur Anfangsgeschwindigkeit, wie Bredig¹⁾ dies auch zahlenmässig nachweisen konnte.

Beim Erwärmen des Hydroperoxyds mit dem Mohr bis zum Sieden tritt dagegen völlige Reduktion ein, und zwar sowohl in alkalischer wie in schwefelsaurer Lösung, und das Platin setzt sich körnig und schwer aus der klaren Flüssigkeit ab. Nach dem Trocknen in Kohlendioxyd zeigt es sich passiv gegen Diphenylamin und Jodkalium

1. Angew.: 0,4235 g; H₂O: 0,0036; Platin: 0,4190; Sauerstoff: 0,0009 = 0,2% (vorher 1,1%, s. S. 51 (Nr. X)).
2. Angew.: 0,4078 g; H₂O: 0,0032; Platin: 0,4039; Sauerstoff: 0,0007 = 0,17% (vorher 1,1%).

Da sich solcher Mohr sehr leicht auf dem Wasserbade, aber auch schon an der Luft reaktiviert, so ist die kleine Menge von Sauerstoff vielleicht während des Abfiltrierens und Auswaschens aufgenommen worden.

Das Hydroperoxyd (2 $\frac{1}{2}$ ‰ig) wird hierbei vollständig verbraucht, so dass Titanschwefelsäure keine Reaktion mehr

¹⁾ Anorg. Fermente S. 64.

erzeugt. Bei Anwendung des von E. Merck in Darmstadt in den Handel gebrachten 30%igen Präparates tritt durch die Reaktion starke Erwärmung und explosionsartiges Aufschäumen ein, wobei natürlich auch ohne Erwärmung von aussen Reduktion, schnelles Absetzen des Platins und vollständiger Verbrauch des Hydroperoxyds stattfand. In schwefelsaurer Lösung setzte sich der Mohr fast momentan körnig und zusammengeballt ab und erhielt ein Aussehen, wie nach der Behandlung mit Salzsäure, ohne dass aber Platin gelöst worden war.

Wird durch Anwendung einer nur halbprozentigen Peroxydlösung (30 ccm) und dauernder äusserer Kühlung die Temperatur stets auf ungefähr 0° erhalten, so wird das Hydroperoxyd auch nach 24 Stunden nicht völlig verbraucht, und es zeigt sich noch deutliche Reaktion mit Titanschwefelsäure.¹⁾ Der Mohr (0,2 g) reagiert nach wie vor auf neutrales Jodkalium, und ein durch Hydroperoxyd in der Siedehitze oder durch Schwefligsäure inaktivierter Mohr reagiert nach der Operation wieder von neuem auf Jodkalium, wenn auch nicht so stark wie vorher, da er durch die Inaktivierung an feiner Verteilung eingebüsst hat. Wird bei der Zersetzung nicht gekühlt, so steigt die Temperatur von selbst, und es tritt mehr oder weniger Reduktion ein. Daher wird es verständlich, dass die sauerstoffaktivierende Wirkung des Platins bei der Hydroperoxydzersetzung nur in verdünnten Lösungen desselben erfolgt,²⁾ weil die grössere Beständigkeit des Peroxyds im Vereine mit der dann nur geringen Sauerstoffentwicklung eher eine Berührung des Acceptors mit dem Peroxyd gestattet.³⁾

¹⁾ Die Beständigkeit von Spuren Hydroperoxyd (2 mg im Liter) in Gegenwart von Platin ist schon von Traube konstatiert worden.

²⁾ Traube, l. c. 533.

³⁾ Vorsicht bei der Hydroperoxyd-Konzentration! Bei dieser Gelegenheit soll einer äusserst heftigen Explosion bei der Konzentration von Hydroperoxyd erwähnt werden. Das $2\frac{1}{2}$ %ige Präparat wurde nach Wolfenstein durch Destillation eines konzentrierten tech-

Caro'sche Säure reagiert auf Mohr bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich heftig unter starker Sauerstoffentwicklung. Nach wiederholter Einwirkung ohne Kühlung — im ganzen wurden 10 g Persulfat dazu gebraucht — zeigte sich eine teilweise Reduktion des Mohrs (VIII, s. S. 49) mit 1,6% Sauerstoff auf 0,75%.

Angew.: 0,3965g; H₂O : 0,0058; CO₂ : 0,0041; Platin: 0,3836;
Sauerstoff: 0,0030 = 0,75%.

Die Caro'sche Säure reagiert daher ähnlich wie Hydroperoxyd auf Mohr.

6. Über die Platinoxide.

Zur Beantwortung der Frage, welches der bekannten Platinoxide, Oxydul, Oxyd oder das zur Zeit der von E. v. Meyer angestellten Versuche noch unbekanntes Tetroxyd am ehesten der Wirkungsweise des Platins bei der katalytischen Sauerstoffübertragung entspricht, war es nötig, Darstellung und Eigenschaften der Oxide kennen zu lernen, deren Litteratur merkwürdigerweise noch immer sehr dürftig ist, trotz des

nischen Präparates im Vakuum gewonnen. Der Rückstand mit 25–30% Hydroperoxyd wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des letzteren zur Gewinnung reinen Hydroperoxyds im Vakuum von 15 mm auf dem Wasserbade fraktioniert. Nachdem bis auf etwa 2 cm alles in die Vorlage überdestilliert war, wurde, vielleicht etwas zu schnell, der Atmosphärendruck wieder hergestellt, und im selben Augenblick erfolgte eine furchtbare Explosion. Der Fraktionskolben war völlig zerstäubt, die in Erinnerung an eine von Brühl (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2857) beobachtete Hydroperoxydexplosion als Schutz vorgestellte dicke Glasscheibe, und ebenso eine Fensterscheibe des Arbeitsraumes, ganz zertrümmert. Der explodierende Körper, der bei 100° im Vakuum, nicht aber bei 1 Atmosphäre Druck beständig zu sein scheint, ist jedoch nicht das konzentrierte Hydroperoxyd, wie das auch schon Brühl vermutete, denn der vorgelegte Saugkolben mit dem Destillat war unversehrt, sondern die Substanz, die nicht flüchtig im Fraktionskolben zurückgeblieben, und vielleicht aus Äther und dem konzentrierten Hydroperoxyd entstanden war.

hohen Interesses, das besonders das Oxydul wegen seiner Beziehungen zum Platinmohr fordert. So ist vom Platinoxydul nicht einmal eine richtige Analyse vorhanden — Ramsay, Mond und Shields geben nur an, dass sie aus unaufgeklärten Gründen viel zu hohe Zahlen fanden — während das von Jörgensen entdeckte Tetroxyd $Pt_3 O_4$, wie vorausgeschickt sei, sich als ein Gemisch von Platin und Platindioxyd erwies, weitere Oxyde, $Pt_5 O_{11}$, $11 H_2O$, $Pt_3 O_4 \cdot 9 H_2O$, $PtO_2 \cdot 3 H_2O$, von Prost hergestellt, als durch basisches Nitrat verunreinigtes Dioxyd.

a. Platinoxhydrat und Platindioxyd.

Bei dem Versuch, aus Platinnitrat in salpetersaurer Lösung, ähnlich dem Blei-, Mangan-¹⁾ und Palladiumdioxyd²⁾, das Platindioxyd durch Elektrolyse als anodischen Niederschlag zu erhalten, entstanden nach dreistündiger Elektrolyse (0,1 Amp. und 4 Volt) geringe Mengen eines ockergelben Beschlags an der Platinanode (10 □cm), die aus einem kammförmig aufgeschlitzten Platinblech bestand, während sich zu gleicher Zeit metallisches Platin kathodisch niederschlug. Der anodische Beschlag löste sich leicht in Salzsäure und Schwefligsäure, nicht in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure, reagierte, auch nach dem Auskochen mit Wasser, auf Lackmus sauer und wurde beim Trocknen braun. Bei der Anwendung einer Thonzelle als Diaphragma trat dieselbe Erscheinung ein, zugleich aber fand sich fast das gesamte Platin als derselbe gelbe Niederschlag am Boden der Zelle mit den gleichen Eigenschaften vor, die im Verein mit den Analysen ihn als basisches Nitrat erkennen liessen. Da dies nitrat-haltige Oxyhydrat auch an der Kathode, wenn das Platinnitrat sich dort befand, entstand, nicht aber mehr an der

¹⁾ Wernicke, J. B. 70, 299.

²⁾ Fr. Wöhler, Lieb. Ann. 146, 376; 174, 60.

Anode, so glaube ich, dass es durch einfache Hydrolyse des Nitrats infolge elektrolytischer Zersetzung der Salpetersäure entstanden ist.¹⁾ Beim Glühen des Niederschlages wurde die Salpetersäure mit dem Wasser ausgetrieben und konnte dann nachgewiesen werden. Der Glühverlust betrug daher stets viel mehr als reinem Platindioxydhydrat entspricht und war wechselnd, der Wassergehalt, in welchem allerdings ein Teil der Salpetersäure vorhanden war, entsprach, in lufttrockener Substanz 3 Molekeln, nach dem Trocknen bei 100° nur 2 Molekeln. Nur als Beleg für die wechselnde Beschaffenheit seien die Analysen angeführt. Sie wurden durch Glühen in Kohlendioxyd mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr ausgeführt.

	1 a	1 b	2 a	2 b	2 c	2 d
					b. 100° getrockn.	
Wasser:	18,9	18,6	17,2	18,4	10,8	11,2
Glühverlust: (ohne Wasser)	15,7	15,6	18,8	17,1	18,1	19,0

Platinoxydhydrat ($\text{Pt}(\text{OH})_4$) enthält 13,77% H_2O und 14,13% O_2 (auf PtO_2 berechnet).

Die Fällung des Oxydhydrats aus Platinchlorid und Natron giebt nach Rosenheim²⁾ schlechte Ausbeuten, die andern Methoden sind noch weniger gut als diese. Prost³⁾ hat nun gefunden, dass beim Verdünnen einer Platinnitratlösung⁴⁾ mit Wasser ein Dioxyd von der Formel $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ausfällt, was zweifellos die einfachste Art der Herstellung des Dioxydhydrates sein würde, da das Platinnitrat käuflich ist und zugleich das reinste Präparat liefern würde. Er hat

¹⁾ Silbernitrat giebt allerdings bei der Elektrolyse eine Verbindung von Silberperoxyd und -nitrat (Chem. Centralbl. 96 II, 14 u. 99 f., 16)

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2397.

³⁾ Bull. soc. chim. 46, 156.

⁴⁾ Platinchlorid, mit konz. Salpetersäure mehrmals zur Trockne gedampft, löst sich in Wasser klar auf und fällt auch beim Kochen weder in saurer noch neutraler Lösung als Hydrat aus.

ferner gefunden, dass beim weiteren Verdünnen des Filtrates mit Wasser das Oxyd $Pt_3O_4 \cdot 9H_2O$ sich bildet, beim Kochen dagegen $Pt_3O_{11} \cdot 11H_2O$. Ich habe niemals auf diese Weise ein reines Oxyd erhalten können, stets war dasselbe mit basischem Nitrat verunreinigt und analog den obigen durch elektrolytische Zersetzung der hinzugefügten Salpetersäure erhaltenen Niederschlägen zusammengesetzt.

Die Analyse wurde von Prost gleichfalls durch Bestimmung des Wassers und des Glührückstandes ausgeführt, so dass der verschiedene Sauerstoffgehalt auf den wechselnden Glühverlust der nicht einheitlichen Substanz zurückzuführen ist. So erhielt ich bei Zersetzung einer konz. klaren Nitratlösung mit wenig Wasser eine Fällung selbst mit 19% und 18% Glühverlust, auf Trockensubstanz bezogen (s. Anal. 1 u. 2 der folgenden Tabelle). Beim Glühen der Proben 3 u. 4 wurde der Nitratgehalt auch durch Gewichtszunahme — circa 2–3% — eines vorgelegten Kaliapparates nachgewiesen, die dann mit dem Wasser abgezogen wurden vom Glühverlust. Da ein Teil der Stickoxyde, wie nachgewiesen wurde, mit dem kondensierten Wasser im Chlorcalciumrohr bleibt, so können diese Bestimmungen nicht zur Berechnung dienen, nicht einmal völlig konstante Zahlen geben und haben nur qualitativen Wert. Das Oxydhydrat 3 der Tabelle wurde in sehr verdünnter Lösung (2%) durch schwaches Erwärmen gefällt. Salpetersäure wurde deutlich (bei 3a u. b) auch im Chlorcalciumrohr nachgewiesen. Durch Auskochen des Niederschlages mit Salpetersäure ist das basische Nitrat nicht herauszulösen (3c); denn sowohl im Kaliapparat wie im Chlorcalciumrohr war danach noch Salpetersäure vorhanden. Selbst bei der Fällung des Oxydhydrats mit Soda (4a u. b) ist das Mitreissen basischen Nitrats unvermeidlich, nach dem Glühverlust zu urteilen sogar stärker wie in saurer Lösung, und es lässt sich auch durch Auskochen mit Soda nur sehr langsam davon befreien.

Platinoxidhydrat Nr. 1.	2a.	2b.	3a.	3b.
	bei 100° getrockn.		über H ₂ SO ₄ getrockn.	
Wassergehalt	17,7;	11,45;	11,4;	13,9; 14,0;
trockn. Glühverlust	19,0;	19,1;	18,2;	14,8; 14,0;
	Nr. 3c.	4a.	4b.	
Wassergehalt	17,9;	19,1;	13,0 %.	
trockn. Glühverlust	13,9;	15,9;	16,1 %.	

Frei von Nitrat liess sich das aus zwei-prozentiger wässriger Nitratlösung durch Erwärmen gefällte Platinoxidhydrat nur durch längeres Auskochen mit verdünntem Natron erhalten:

Angew.: 0,3938 g; H₂O: 0,7170 = 18,21 %; Glührückstand in Wasserstoff: 0,2780 g Platin; Sauerstoff: 0,0441 = 13,7 %.
Berechnet für PtO₂ · 3 H₂O: 19,26 % Wasser;
14,1 % Sauerstoff für PtO₂.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird das ocker-gelbe Hydrat immer dunkler und zerspringt nach dem Trocknen beim Abkühlen unter lebhaftem Knistern zu schwarzen Stückchen mit steinkohleartigem Glanz, die, fein zerrieben, ein braunes Pulver bilden und nur noch zwei Molekel Wasser enthalten, wie Analyse 2a, 2b u. 4b zeigt. Nach etwa achttägigem Trocknen über Schwefelsäure enthält das Hydrat ebenfalls nur noch zwei Molekel Wasser (3a u. 3b). Bei höherer Temperatur wird auch dies abgegeben, vollständig aber nur sehr schwer. Nach kurzem Erhitzen auf 180° hatte ein Dioxyd noch 10 %, nach 14-tägigem Erhitzen auf 250° noch 3,4 % H₂O, eine andere Probe nach acht Tagen noch 4,6 %.

Beim Erhitzen des trockenen Platinnitrates direkt entsteht ebenfalls Platindioxyd. Im Bleibad wurde es dazu auf 380° erhitzt bis zu konstantem Gewicht, dann mit konz. Salpetersäure verschiedentlich ausgekocht, um die kleinen

Chloridmengen der Handelsware zu entfernen, und wieder bis zu konstantem Gewicht bei 380° getrocknet.

Angew.: 0,3281 g; H₂O: 0,0088 g = 2,7 %;

Platin: 0,2746 g; Sauerstoff: 0,0447 = 14,0 % (ber.: 14,1 %).

Das Dioxyd enthält also bei 380° noch 2,7 % Wasser und giebt, ebenso wie das Wasser, so auch den Sauerstoff vollständig nur sehr schwer ab, vorm Gebläse und im Wasserstoffströme vollkommen, in Luft oder Kohlendioxyd im Verbrennungsofen geblüht, nur teilweise. Darauf mögen auch die niedrigeren Glühverluste Prosts zurückzuführen sein, die ihn zur Aufstellung der Formeln Pt₃O₄ und PtO₂ veranlassten, während ich nach der Wasserbestimmung stets noch in Wasserstoff glühte und dabei, wegen des vorhandenen Nitrats, für den Sauerstoff nur grössere Zahlen als die dem Dioxyd entsprechenden erhielt.

Das Dioxyd ist in verdünnter und konzentrierter Salzsäure, in Salpetersäure, in Königswasser und in Schwefelsäure völlig unlöslich. Von Zinnchlorür in Salzsäure wie von Schwefligsäure wird es beim Erwärmen im Wasserbade zu Oxydul reduziert und dann langsam gelöst. Es oxydiert aber Jodwasserstoff, bläut daher saures Jodkalium, wird jedoch weder von Arsenigsäure (in der Hitze spurenweise), noch von Äther reduziert, von Hydroperoxyd nur schwach nach öfterem Kochen. Es löst sich darauf ein wenig in Salzsäure. Der Rückstand ist gegen Königswasser ganz indifferent. Zu Anfang ist bei der Einwirkung des Hydroperoxyds die Gasentwicklung äusserst schwach, erst allmählich und beim Erwärmen nimmt sie schnell zu, und das Oxyd enthält nach dem Trocknen in Kohlendioxyd anstatt 14 % nur noch 12,5 % Sauerstoff.¹⁾ Auf Knallgas wirkt es detonierend. Über sein

¹⁾ Ganz genau wie PtO₂ verhält sich nach Gorgeu (Ber. d. d. chem. Ges. 23, Ref 379) das MnO₂. Es reagiert mit Hydroperoxyd in saurer Lösung nur schwach und wird nur schwer reduziert — nur etwa zu 4 % —, das Hydrat wirkt etwas stärker.

Verhalten gegen reinen und mit Kohlenoxyd gemischten Wasserstoff vergl. S. 74.

Das trockene Platinoxidhydrat löst sich nicht in Salpetersäure, leicht aber und vollständig in verdünnter heisser Salzsäure und in Schwefelsäure, das auf dem Wasserbade getrocknete dagegen auch in diesen nicht mehr vollkommen. Knallgas wird von dem Oxyd mit zwei Wassermolekeln zur Explosion gebracht, jenes mit drei Molekeln glüht und funkt nur darin.

b. Platintetroxyd.

Es wurde von Jörgensen¹⁾ dargestellt durch Erhitzen von Natriumplatinchlorid mit Soda bis eben zum Schmelzen, Ausziehen der Schmelze mit Wasser, dann Salpetersäure, schliesslich mit Königswasser, zur Entfernung des Platins, bis der Auszug nicht mehr gelb gefärbt ist, und nach dem Auswaschen mit Wasser bei 110° getrocknet. Der Sauerstoff, als Glühverlust durch Wägung des Platinrückstandes nach dem Glühen vor dem Gebläse bestimmt, entsprach in zwei Analysen der Formel Pt_3O_4 .

Verfährt man nach diesen Angaben, so erhält man, nach dem Auszug mit Wasser und Salzsäure (Lösung von Oxydul) etwa ein Drittel des angewandten Platins als schwarzes Pulver, von dem wieder ein grosser Teil in Königswasser (metallisches Platin) löslich ist. Das vollständige Ausziehen des Platins und Platinoxyduls war mir nicht möglich, weil es vom Oxyd eingeschlossen ist. Wenn auch der Auszug mit Königswasser nicht mehr gelb gefärbt ist, so kann man trotzdem nach 25 weiteren Auskochungen mit Königswasser immer noch Platin im Filtrat nachweisen, indem man mit Salzsäure eindampft, mit Wasser aufnimmt, durch ein gehärtetes Filter dekantiert und Zinnchlorür hinzufügt. Die Färbung ist nach

¹⁾ J. pr. Chem. (2) 16, 345; s. a. Berzelius J. B. 9, 111 u. Claus, J. pr. Chem. (1) 39, 90.

25 Auskochungen dann allerdings nicht mehr rot, aber noch deutlich gelb. Lässt man das Präparat an der Luft einige Tage stehen, so oxydiert sich das darin noch vorhandene metallische Platin und wird darauf wieder in Salzsäure wenig löslich. Durch die Analysen erwies sich der Rückstand als Dioxyd.

Platintetroxyd, No.:	1 a.	1 b.	2 a.	2 b.	3 a.	3 b.
Wassergehalt:	3,5;	2,2;	3,3;	—;	5,0;	5,2 %.
Sauerstoffgehalt:	(12,13);	13,75;	13,45;	13,52;	14,03;	(12,6) %.
	in CO ₂ geglüht					

Wie Platindioxyd giebt das Präparat nur schwer sein Wasser ab, nach fünfstündigem Trocknen bei 120° enthielt das Oxyd noch ca. 5 % Wasser, als Tröpfchen beim Glühen sichtbar (Präparat 3), das von Jörgensen merkwürdigerweise gar nicht bestimmt wurde und mit als Glühverlust gerechnet worden sein muss. Nach 50-stündigem Trocknen enthielt es noch 2,2 % (Anal. 1 b). Der Sauerstoff geht, wie bei Platindioxyd, in Kohlendioxyd zur Wasserbestimmung geglüht, nur sehr schwer und unvollkommen fort (Anal. 1 a), und beim darauffolgenden Glühen im Wasserstoff, oder sehr heftig vor dem Gebläse, werden noch 1,6—2 % abgegeben, wie bei 1 b, 2 und 3 besonders festgestellt wurde. Bei Präparat 3 war 25mal, bei 1 und 2 nur 20mal mit Königswasser ausgezogen worden. Analyse 3 b verunglückte, bevor konstantes Gewicht vor dem Gebläse erreicht wurde.

3 a. Angew.: 0,3198 g; H₂O : 0,0161 = 5,0 %;

Platinrückstand: 0,2611; Sauerstoff: 0,0426 = 14,03 %.

Berechnet für Pt O₂ : 14,1 % Sauerstoff, für Pt₃ O₄ : 9,87 %.

Die als Charakteristikum für Tetroxyd angegebene Unlöslichkeit in Säuren gilt, wie ich gezeigt habe, auch für das hoch erhitzte Dioxyd, und ebenso die Oxydation von Ameisensäure, Leuchtgas und Wasserstoff. Ferner gleicht das entstandene Oxyd dem Dioxyd in seiner Wirkung auf

Jodwasserstoff, Hydroperoxyd und Knallgas. Wenn das fast wasserfreie Platindioxyd weniger lebhaft reagiert auf Kohlenoxyd-Wasserstoff als das sog. Tetroxyd (vergl. die Affinitätskoeffizienten gegenüber Kohlenoxyd S. 75), so liegt das daran, dass das angewandte Dioxyd mehrere Wochen hindurch auf 380° erhitzt und, seiner Darstellung entsprechend, viel weniger fein verteilt war als das Tetroxyd. Ein von E. v. Meyer nur auf 170° erhitztes Dioxyd zeigte in der That einen fast völlig gleichen Koeffizienten wie das Tetroxyd (1,6 und 1,5).

Das nach der beschriebenen Methode erhaltene Präparat ist daher identisch mit Platindioxyd, die von Jörgensen angegebenen Analysen machen es wahrscheinlich, dass sein Präparat noch nicht frei von Platin, oder auch von Platinoxydul, war; denn auch dieses letztere wird nach dem Erhitzen auf 300° sehr schwer löslich in Salzsäure und ist auch dann in Königswasser nur unvollkommen löslich (s. S. 94).

c. Platinoxydul.

Die Herstellung des Oxydulhydrats geschah nach der sehr bequemen Methode von J. Thomsen,¹⁾ nach welcher das prächtig krystallisierende Kaliumplatinchlorür, von W. C. Heraeus in Hanau käuflich, mit der theoretischen Menge Natron bis zum Sieden erhitzt wird. Eine Analyse giebt Thomsen indessen nicht an, und Mond, Ramsay und Shields²⁾ teilen mit, dass sie in dem bei 100° getrockneten Produkt mehr als die theoretische Menge Sauerstoff fanden. Meine Analysen bestätigen das. Das Oxydulhydrat wurde zur Wasserbestimmung in Kohlendioxyd und darauf folgend in Wasserstoff geglüht, weil dort die Reduktion schneller vor sich geht. Aus der Differenz von angewandtem

¹⁾ J. pr. Chem. (2) 15, 294.

²⁾ Z. f. phys. Chem. 25, 684.

Oxydulhydrat und dem Platinrückstand ergibt sich nach Abzug des bestimmten Wassers der Sauerstoff.

Platinoxydul Nr. 1a. 1b. 1c.
 Getrocknet über CaCl_2 ; a. d. Wasserbade;

Wassergehalt 13,13; 11,46; 10,8 %;
 Sauerstoffgehalt 9,37; 10,74; 10,5 %;

Nr. 2a. 2b. 2c. 2d. 2e. 2f.
 Getrocknet bei 180°; 250°; 250°; 280°; 380°;

5 Tage 8 Tage 8 Tage
 Wassergehalt 5,63; 3,38; 3,27; 2,09; 1,8 ; 1,7 %;
 Sauerstoffgehalt — ; — ; 8,85; 9,96; 11,34; 11,63 %;

Nr. 3a. 3b. 3c.
 Getrocknet bei 105°; 165°;

Wassergehalt 6,4 ; 3,94; 4,08 %;
 Sauerstoffgehalt 8,43; 8,41; 8,58 %;

Nr. 4a. 4b. 4c. 4d.
 Getrocknet bei 100° i. Oelbade Wassbd. 180°

Wassergehalt 7,38; 7,36; 10,22; 4,9 %;
 Sauerstoffgehalt 8,75; 8,78; 9,41; 8,07 %;

Nr. 5. 6.
 Getrocknet bei 100°
 im Wassbd. i. Oelbd.

Wassergehalt 10,65; 7,58 %
 Sauerstoffgehalt 8,4 ; 7,6 %

Oxydulhydrat 1a wurde kurz im Exsiccator getrocknet, beim Erhitzen auf dem Wasserbade nahm der Sauerstoffgehalt zu (1b u. c). Wird auf höhere Temperatur längere Zeit erhitzt, so steigt der Sauerstoffgehalt andauernd, wie am Präparat 2 (e—f) zu ersehen ist. Die Sauerstoffaufnahme war von 280° an grösser als die Wasserabgabe, so dass sie auch direkt durch Gewichtszunahme konstatiert werden konnte. Das Hydratwasser wird nur sehr schwer abgegeben, so dass bei 380° noch $1\frac{3}{4}$ % vorhanden waren, nach vierstündigem Erhitzen auf 180° noch 5 % (4d). Probe 1 und 2 waren chlorhaltig, wie auch Mond, Ramsay und Shields an ihren

Präparaten konstatierten.⁴⁾ Diese Verunreinigung liess sich bei den Präparaten 3—6 fast ganz beseitigen durch nachfolgendes Auskochen mit Soda.

Der bei den Präparaten gefundene Sauerstoff ist um 2—4% höher, als die Theorie (7,6%) erfordert. Um die Oxydation des Oxyduls durch den Sauerstoff der Luft zu vermeiden, wurde bei den Präparaten 3—6 die Fällung und das Auskochen mit Soda in Stickstoff vorgenommen, die übrigen Operationen, das Auswaschen und Trocknen, in Kohlendioxyd, und zwar alles in einer Volhard'schen Kugelvorgabe. Getrocknet wurde im Oelbade bei 105° (3a), und nachfolgend weiter bei 165° (3b u. c). Das Kohlendioxyd wurde in dem in Fig. 1, Tafel I abgebildeten Nordblad'schen Apparat entwickelt (aus geschmolzener Soda), weil sie dabei sicherer luftfrei zu erhalten ist als aus dem Kipp'schen Apparat. Präparat 4a u. b wurde grade so hergestellt, ebenso das mit 5 bezeichnete, das auf dem Wasserbade in Kohlendioxyd getrocknet war. Ein Teil von Präparat 4 wurde auf dem Wasserbade an der Luft getrocknet (4c). Der Sauerstoffgehalt dieser Probe 9,41% gegen 8,75% der Proben 4a u. b, zeigt den Einfluss des Luftsauerstoffs.

Wurde auch bei dieser Vorsicht weit weniger Sauerstoff gefunden — übereinstimmend 8,5% in drei Analysen bei Präparat 3, 8,75% in zwei Analysen von Probe 4 und 8,4% bei Versuch 5, so sind doch auch hier die Zahlen noch um 0,8—1,1% höher als die Theorie erfordert. Die Bildung von Nitrit aus dem Stickstoff des Waschgases konnte weder in der Soda- noch in der Natronabkochung mit Ferrosulfat wahrgenommen werden — m-Phenylendiamin gab erst nach mehreren Stunden eine lichte Bräunung — und da nur noch eine sehr geringe Spur Chlor vorhanden, und eine Oxydation durch hineindiffundierten Sauerstoff ausgeschlossen war, so

³⁾ s. a. Liebig, Pogg. Ann. 17, 108.

musste an eine Absorption von Kohlendioxyd durch das Oxydul gedacht werden. In der That wurde auch durch Glühen des Oxydulhydrats 5 in Luft und Einleiten des Gases in Kalkwasser die Anwesenheit desselben konstatiert, und seine Menge in einem Teil der Probe 4, welcher in Kohlendioxyd vier Stunden auf 180° erhitzt war, in der Kalivorlage zu 1% bestimmt (4 d)¹⁾.

Nach Abzug des gefundenen Kohlendioxyds ergibt sich für den Sauerstoff im Platinoxidulhydrat (4 d) $8,07\%$, bezogen auf wasserfreies Oxydul. Ein anderes in gleicher Weise bei Luftabschluss hergestelltes Präparat 6 ergab, bei 100° getrocknet, nach Abzug der gefundenen Kohlensäure die von der Theorie verlangten Zahlen:

Angew.: $0,7016$ g; CO_2 : $0,0101$; Platinrückstand: $0,5901$;

H_2O : $0,0524 = 7,6\%$; O_2 : $0,0490 = 7,6\%$.

Berechnet für $\text{Pt}(\text{OH})_2$: $7,87\%$ H_2O und $7,6\%$ O_2 .

Das schwarze Platinoxidulhydrat hat daher, genügend lange bei 100° getrocknet, die Formel

¹⁾ Die Frage, ob hier Karbonatbildung vorliegt oder nur Adsorption, wurde nicht untersucht, für ersteres spricht aber folgender Versuch. Oxydul 3, das für die Einwirkung auf Kohlenoxyd-Wasserstoff verwandt worden war, ergab bei einem nach der Art der S. 63 ff. beschriebenen Versuche trotz starker äusserer Kühlung der Gasbürette Fig. 5, Taf. II, mit Ammoniumnitratlösung (-5° C.), und trotzdem das Gasgemisch in das Vacuum der Bürette zu dem Oxydul sehr langsam eintrat, so dass kein Glühen des Oxyduls stattfand, und die Einwirkung sehr allmählich und gleichmässig vor sich ging, nach 35 Minuten eine grössere Absorption für Wasserstoff als für Kohlenoxyd, nämlich $\text{CO}_2 = 11,6$ ccm, Ctr. = $26,5$ ccm, Koeff. = $0,84$, anstatt des erwarteten umgekehrten Verhältnisses. Das Oxydul brauste jedoch nach der Reaktion mit verdünnten Säuren auf. Es wurde daher mit Wasser mehrmals ausgekocht — die Filtrate hinterliessen beim Eindampfen keinen Rückstand — und gab danach, in Luft geglüht, viel Kohlendioxyd ab, das in vorgelegtem Kalkwasser einen starken Niederschlag erzeugte. Es ist hiernach wohl möglich, dass das Platinoxidulhydrat einen Teil des entstandenen Kohlendioxyds bei der niedrigen Temperatur zu dem ihm von der Darstellung her anhaftenden noch hinzu absorbiert hatte, und der Versuch ist daher in die Tabelle IV S. 59 nicht mit aufgenommen worden.

$\text{Pt}(\text{OH})_2$, bei gewöhnlicher Temperatur scheint das Hydrat zwei Molekel Wasser zu haben; nach Analyse 1a: 13,13%; berechnet: 14,6% H_2O .

Das Hydrat löst sich in Schwefligsäure zu rotbrauner Flüssigkeit, wobei ein kleiner Teil zu metallischem Platin reduziert wird, ebenso in Halogenwasserstoffsäuren, und auch diese werden beim Kochen oxydiert — Jodwasserstoff schon in der Kälte — so dass sich gelbes Platinchlorid und Bromid aus dem braunen Chlorür und Bromür bildet, während das reduzierte Platin unlöslich bleibt. Oxydulhydrat ist in feuchtem Zustande schwer löslich in Schwefelsäure, bei 100° getrocknet nur spurenweis darin löslich, unlöslich in Salpetersäure, auch in konzentrierter. Das wasserfreie Platinoxidul löst sich nur nach längerem Kochen ein wenig in Salzsäure, in Königswasser ebenfalls nur schwer.

Das Oxydulhydrat giebt seinen Sauerstoff sehr leicht ab. Knallgas wird äusserst heftig zur Explosion gebracht. Durch Alkohol und Äther wird beim Kochen das Oxydul reduziert, ebenso durch Oxalsäure und Stärke. Guajak tinktur und Diphenylamin wird gebläut, Arsenigsäure zu Arsensäure oxydiert, wobei sich Platinarseniat bildet.

Ammoniak aber wird nicht oxydiert von Oxydul, es wird kein Stickstoff damit entwickelt. $\frac{1}{100}$ N-Jodlösung wird von Oxydul aufgenommen (von Platindioxyd, wie zu erwarten war, nicht). Auch von Ozon wird das Oxydul beim Darüberleiten oxydiert, der Sauerstoffgehalt nimmt zu. Ein Platinoxidulhydrat mit 9,78% trockenem Glühverlust hatte nach Verbrauch von etwa 15 Liter ozonisiertem Sauerstoff um 2,2% mehr, das tiefschwarze Oxydul war an der Oberfläche braun geworden, wie von Oxyd bedeckt:¹⁾

Angew.: 0,3394 g; H_2O : 0,0295; Glührückstand: 0,2728; Sauerstoff: 0,0371 = 11,97% (vorher 9,78%).

¹⁾ Palladiumoxydul wird von Ozon ebenfalls in Oxyd verwandelt (Fehling's Handwörterbuch IV, 1110).

Dagegen übt Sauerstoff unter 100 Atm. Druck keinen besonders merklich oxydierenden Einfluss innerhalb einiger Stunden aus (Analyse a) und nur wenig, wenn die Temperatur für kurze Zeit auf 150° erhöht wird (Analyse b).

a. Angew.: 0,3033; H₂O: 0,0296; Platin: 0,2465; Sauerstoff: 0,0272 = 9,94% (vorher 9,78%).

b. Angew.: 0,2834; H₂O: 0,0192; Platin: 0,2363; Sauerstoff: 0,0279; = 10,6% (vorher 9,78%).

Der Versuch wurde in einem heizbaren Autoklaven (von Dr. A. Pfungst in Frankfurt) ausgeführt, den ich durch ein konisch eingefügtes Messingrohr mittels Verschraubung mit dem Entbindungskonus eines frisch gefüllten Sauerstoffzylinders verbunden hatte, wie das Fig. 6 auf Tafel II zeigt. Man erhält dabei 100 Atm. Druck im Autoklaven, der durch Abschluss der Verbindung mit dem Sauerstoffzylinder mittels Schraube a und Erhitzen des Autoklaven in dem kupfernen Ölbad auf das Doppelte gesteigert werden kann. Dabei muss aber die Ventilschraube a ideal schliessen, was bei dem hohen Druck und bei etwa 200° freilich schwierig ist. Indessen konnte ich doch bei 150° eine Stunde lang den Druck auf 107 Atm. halten.

Hydroperoxyd wird von Platinoxydulhydrat lebhaft zersetzt, obwohl viel weniger heftig wie durch Platinmohr, in der Kälte (Eiswasserkühlung) indessen in seiner Zusammensetzung und seiner Reaktion gegen Jodwasserstoff und Salzsäure nicht sehr merklich verändert. Auch wird das Hydroperoxyd nicht völlig verbraucht, da es nach 20 Stunden noch Titanschwefelsäure färbte.

1 a. Platinoxydulhydrat 4d (s. S. 91) mit 8,07% Sauerstoff wurde mit alkalischem zweiprozentigem Hydroperoxyd mehrmals versetzt und, nach Beendigung der Reaktion und Trocknen im CO₂-gefüllten und evakuierten Exsiccator, analysiert.

Angew.: 0,3282 g; CO₂: 0,0066; H₂O: 0,0283; Platin: 0,2718; Sauerstoff: 0,0215 = 7,33%.

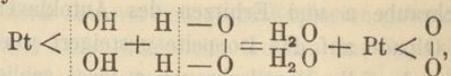
1 b. Zur Vermeidung des Kohlendioxydgehalts wurde Oxydulhydrat bei Luftzutritt hergestellt, sehr lange und sorgfältig mit Soda und Wasser ausgekocht und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Angew.: 0,4179 g; H₂O: 0,0536 = 12,83%; Platin: 0,3263; Sauerstoff: 0,0380 = 10,43%.

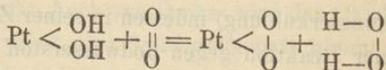
Dieses Oxydulhydrat wurde dann mit schwefelsaurer eisgekühlter zweiprozentiger Hydroperoxydlösung versetzt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Angew.: 0,4595 g; H₂O: 0,0503; Platin: 0,3610; Sauerstoff: 0,0482 = 10,49%.

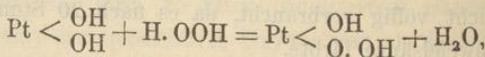
Wahrscheinlich bildet sich bei dieser scheinbar rein katalytischen Zersetzung aus wenig Oxydulhydrat langsam ein Peroxyd:



das nunmehr lebhaft das Hydroperoxyd zersetzt, wie Mohr (s. S. 80). Vielleicht oxydiert auch der im Gleichgewicht vorhandene molekulare Sauerstoff aus dem Hydroperoxyd das Oxydulhydrat, wie er Na OH oder Ba $\begin{array}{|c|} \hline \text{OH} \\ \hline \text{OH} \end{array}$ oxydiert (s. S. 119).



oder auch



so dass nunmehr die kleine Menge Platinperoxyd oder -peroxyhydrat das Hydroperoxyd oxydieren kann.

Wird dagegen das Oxydulhydrat mit der alkalischen (2 a) oder sauren (2 b und c) Hydroperoxydlösung gekocht, so wird es vollkommen reduziert, so dass es auf saure Jodkalium-

stärke gar nicht mehr reagiert. Das Hydroperoxyd wird dabei quantitativ zersetzt. Bei der Einwirkung auf eine 30%ige Lösung tritt so heftige Erwärmung ein, dass auch ohne Erhitzen die gleiche Erscheinung eintritt. Das oben erwähnte Oxydulhydrat mit 9,78% Glühverlust ergab nach der Behandlung folgende Resultate.

2 a. Angew.: 0,3652 g; H₂O: 0,0054; Platin: 0,3597;
Sauerstoff: 0,0001 = 0%.

2 b. Angew.: 0,3505 g; H₂O: 0,0022; Platin: 0,3470;
Sauerstoff: 0,0013 = 0,37%.

2 c. Angew.: 0,4065 g; H₂O: 0,0032; Platin: 0,4030;
Sauerstoff: 0,0003 = 0%.

An der Luft wird von solchem Platin leicht Sauerstoff wieder aufgenommen, was sich durch die Reaktion gegen Jodkaliumstärke erkennen lässt.

Durch die angegebenen Untersuchungen der Platinoxide wurde festgestellt:

1. Von Platinsauerstoffverbindungen sind mit Sicherheit nur zwei bekannt, das Platinoxyd und das Platinoxydul.
2. Von diesen beiden Oxydationsstufen hat allein das Oxydul Aussehen und Eigenschaften der Sauerstoffverbindung des an der Luft oxydierten Platinmohrs, und zwar mehr wieder das Oxydulhydrat als das Oxydul.¹⁾

Platinoxydulhydrat und Mohroxid sind leicht löslich in Salzsäure und Schwefligsäure, spurenweise in Schwefelsäure, unlöslich in Salpetersäure, beide nehmen bei längerem Erhitzen auf 100—400° Sauerstoff auf, oxydieren die gleichen organischen Substanzen, wie Guajaktinktur, Alkohol, Oxal-

¹⁾ Dass die niedere Oxydationsstufe, Platinoxydul, lebhafter oxydiert als die höhere, das Platindioxyd, ist häufiger zu beobachten, z. B. am Kupferoxydul (Luther, Z. f. phys. Chem. 36, 393 u. Forcrand, Ref. Chem. Centralbl. 98 II, 957).

säure, sich dabei zu Metall reduzierend, beide oxydieren Arsenigsäure und Jodwasserstoff und geben gleich schwer ihr Wasser ab, völlig erst beim Zerstören des Oxyds. Von Kohlenoxyd und Wasserstoff werden sie vollkommen unter Erglühen reduziert, und ein Gemisch beider Gase wirkt in ganz ähnlicher Weise auf sie ein, wie das noch durch einen besonderen Versuch mit Mohr und dem für das Oxydul früher angewandten Gasgemisch gleicher Teile (ohne Sauerstoff) festgestellt wurde: $t = 35$ Min.; Ctr. = 8,4 ccm; $\text{CO}_2 = 5$ ccm; Koëff. = 1,3 (gegen 1,4 für Platinoxydul, s. S. 72, Versuch 1).

Auch das Verhalten des Oxydulhydrats gegen Hydroperoxyd — Unveränderlichkeit in der Kälte, Reduktion des Oxyduls beim Erhitzen — stimmt mit demjenigen des Platinmohrs fast vollkommen überein, wie aus dem vorhergehenden Abschnitt (S. 80) hervorgeht.

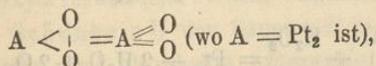
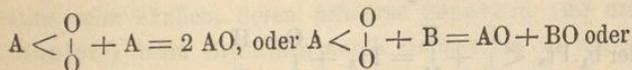
7. Schlussbetrachtungen.

a. Vergleich von Platinmohr und Platinoxydul.

Durch die früher erwähnte Bestimmung der Sauerstoffmenge des in Salzsäure löslichen Mohroxids und die Gleichheit der von Mond, Ramsay und Shields für Mohrsauerstoff bestimmten Absorptionswärme mit der Bildungswärme des Platinoxydulhydrats wird die für eine Anzahl von Reaktionen soeben schon hervorgehobene Analogie zwischen Mohroxid und Oxydulhydrat noch weitgehender, und die Annahme noch wahrscheinlicher, dass das Oxydulhydrat allein das wirksame Prinzip des oxydierenden Platinmohrs ist, das Zwischenprodukt bei der Katalyse gemäss der de la Rive'schen Theorie. Dem widersprechen jedoch einige Beobachtungen über das Verhalten von Platinoxydul im Gegensatz zu Mohr. Hydroperoxyd wird von äusserlich dem Oxydulhydrat völlig gleichgehendem Mohr bei Anwendung gleicher Mengenverhältnisse bedeutend stürmischer zersetzt, die Reaktion ungleich

schneller beendet, wie durch Oxydul¹⁾. Die von Mohr sofort bewirkte Reduktion salpetersaurer Permanganatlösung geschieht unter ganz gleichen Umständen durch Oxydulhydrat erst nach mehreren Stunden. Ammoniak wird von Mohr zu Stickstoff oxydiert, mit Oxydulhydrat entwickelt sich kein Gas. Die Entfärbung von 5 ccm $\frac{1}{100}$ Indigschwefelsäure geht durch 0,15 g Mohr nach etwa drei Stunden, durch die gleiche Menge Platinoxidulhydrat selbst nach acht 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 Oxydulhydrat auftritt, so ist andererseits nach dem Verhalten des Mohrs die Annahme nötig, dass bei der Oxydation durch Sauerstoff und bei der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds eine lebhafter oxydierende Verbindung entsteht, als das Platinoxidul es ist. Den Schlüssel zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruchs giebt die Engler-Wild'sche Theorie der Zwischenbildung von Peroxyd und sekundärer Oxydbildung, sei es nach dem Schema



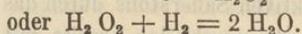
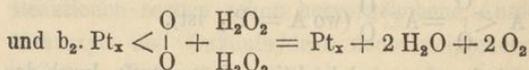
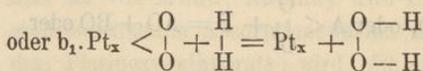
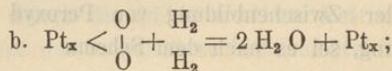
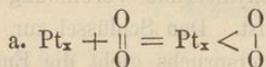
Dabei wird die Anlagerung solch aktiven Sauerstoffs durch das feinverteilte Metallmohr leichter als durch das bereits mit Sauerstoff beladene Oxydul vor sich gehen, sei es, dass die primäre Peroxydbildung infolge direkter Anlagerung von Sauerstoffmolekeln bei Oxydul nur schwer verläuft, oder

¹⁾ Analog diesem Vorgang geht nach v. Baeyer u. Villiger (Ber. d. d. chem. Ges. 34, 745) die Zersetzung von Äthylhydroperoxyd durch metallisches Silber sehr lebhaft vor sich, durch Silberoxyd wenig.

durch Umlagerung nur zu sekundärem nicht aktiven Dioxyd führt, sei es, dass die Zersetzung des entstehenden Oxydulperoxyds sehr langsam geschieht. Verstärkt wird daher die katalytische Wirkung des Oxyduls durch Reduktion zu Metall, die durch Hydroperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nur in weit geringerem Masse statthat, wie gezeigt wurde, als z. B. durch Wasserstoff bei der Knallgasvereinigung oder durch kochendes Hydroperoxyd, sodass bei diesen Prozessen, nicht aber bei ersterem, das Oxydul grade so heftig wirkt wie Mohr.

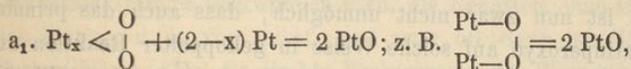
b. Die katalytischen Oxydationserscheinungen des Platins.

Nach Gesagtem werden sich die katalytische Knallgasvereinigung und Oxydationen durch Platin allgemein im Sinne der Gleichungen abwickeln:



Die Gleichung a erklärt, dass Platin nur bei genügender Oxydationsfähigkeit, also genügend feiner Verteilung wirkt, und dass bei völligem Mangel an Oxyd die Reaktion nur langsame Anfangsgeschwindigkeit zeigt, mit der Temperatur aber die Wirksamkeit wächst. Sie erklärt ferner die Aktivität des Sauerstoffs durch die lockere superoxydartige

Bindung. Da die Menge des im Mohr enthaltenen Peroxyds nur gering zu sein scheint, im Verhältnis zu der des vorhandenen Oxyduls, so ist anzunehmen, dass hier die sekundäre Reaktion nebenhergeht, wie beispielsweise bei der Autoxydation des Terpentins und Dimethylfulvens:¹⁾



wobei es ungewiss bleibt, ob auch während der Katalyse sich als nächste Stufe PtO bildet, das dann erst zu metallischem Platin sich regeneriert. Wenn die Reaktion aktiven Platinmohrs auf neutrales Jodkalium in der That durch eine kleine Menge Platinperoxyd hervorgebracht wird — Oxydul reagiert nicht darauf —, so wird die Umlagerung zu Oxydul auch durch längeres Kochen mit Wasser bewirkt, da infolge dieser Operation die Reaktion verschwindet. Dass bei höherer Temperatur eine solche Umlagerung stattfinden wird, ist vor auszusehen und scheint aus dem Verhalten des Mohrs gegen Jodkalium nach der Knallgasexplosion und der Behandlung mit schmelzendem Chlorat (S. 43) hervorzugehen. Dadurch wird die Autoxydation des Platins derjenigen des Fulvens und Terpentins sehr ähnlich, deren primäres Superoxyd sich nach C. Engler²⁾ beim Erwärmen durch Umlagerung in ein gewöhnliches Oxyd verwandelt. Solche organischen Oxyde enthalten nach Schönbein³⁾ den Sauerstoff in der Form der Edelmetalloxyde, sind also keine Antozonide — d. h. Peroxyde — mehr, sondern Ozonide, die, wie Platinoxid, Guajak-tinktur auch ohne Hydroperoxyd bläuen.

Ostwald⁴⁾ nimmt an, dass jeweils bei der gleichzeitigen Autoxydation und Sauerstoffaktivierung in gekoppelter

¹⁾ C. Engler u. Frankenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2933.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1093.

³⁾ J. pr. Chem. (1) 102, 154.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 34, 250.

Reaktion ein Körper mit höherem Oxydationspotential, ein Peroxyd, auf Kosten der Bildung eines solchen mit niederem Potential entsteht, als Sauerstoff besitzt. Das wird z. B. bei der Ozonbildung während der Phosphorautoxydation der Fall sein, wo Ozon mehr Energie enthält als Sauerstoff. Es ist nun zwar nicht unmöglich, dass auch das primäre Platinperoxyd auf solche Weise in gekoppelter Reaktion auf Kosten der mit Verlust an freier Energie verbundenen Platinoxydulbildung entsteht, wie man allgemein endothermische Prozesse durch Einschaltung in eine derartige Kette von Vorgängen verwirklichen kann, die in ihrem summarischen Endeffekt exothermisch ist. Notwendig ist solche Annahme aber zur Erklärung katalytischer Übertragung molekularen Sauerstoffs nicht, weil diese Katalyse nur bei Abnahme freier Energie statthaben kann. Das Beispiel des Rubidiumdioxyds zeigt dies deutlich, welches, wie das Natriumperoxyd, höhere Oxydationswirkungen erzeugt, als sie der passive Widerstand mancher Acceptoren den Sauerstoffmolekeln gestattet, und das dennoch in exothermisch, freiwillig und quantitativ verlaufender Reaktion aus Sauerstoff und Rubidiummetall entsteht. Man kann demnach zwei Arten von Peroxyden als Zwischenprodukte bei der Sauerstoffübertragung unterscheiden, nämlich solche, die, endothermischer Natur, in gekoppelter Reaktion entstehen, und solche, die schwach exothermischer Art sind und daher von selbst sich bilden, als erste unbeständige Form nach der Ostwald'schen Stufenregel sich aber leicht in eine beständige Form umlagern und dabei unter Sauerstoffabgabe leicht zu oxydieren vermögen.

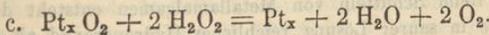
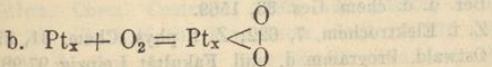
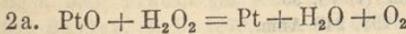
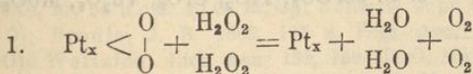
Aus der Gleichung a (s. S. 100) ersieht man weiter, dass auch Platinoxidul wie Mohr reagieren muss, wenn bei gleich feiner Verteilung seine Reduktion zu Platinmetall unter vorhandenen Umständen möglich ist, z. B. durch Wasserstoff und Kohlenoxyd bei der katalytischen Knallgasvereinigung, bei der auch

das sonst beständige Platindioxyd wirkt, nicht aber z. B. bei der Indigooxydation.

Die Gleichungen finden natürlich nur so lange statt, bis die Temperatur infolge der Reaktionswärme so hoch gestiegen ist, dass der passive Widerstand des Knallgases und anderer Oxydationssysteme überwunden wird, die Reaktion ohne Hilfe des Platins, d. h. von selbst, und zwar oft dann tumultuarisch verläuft. Da die direkte Verbrennung des Wasserstoffs nach Traube unter Hydroperoxydzwischenbildung vor sich geht, so ist es zweifelhaft, ob das bei der Knallgasvereinigung durch Platin ebenfalls von Traube¹⁾ konstatierte Hydroperoxyd in diesem zweiten von selbst verlaufenden Teil, oder nach obiger Gleichung b_1 im ersten Teil der Reaktion durch Mithilfe des Platins entstanden ist. Wenn allein blankes Platin, nicht aber Platinschwarz an der Kathode Hydroperoxyd erzeugt²⁾, so liegt dies daran, dass es von fein verteiltem Platin, nicht aber von poliertem Draht oder Blech wieder zersetzt wird, ebenso wie es von kompaktem Silber wenig, von blättrigem stärker, von Silbermohr sehr stark katalysiert wird.

c. Die Platinkatalyse des Hydroperoxyds.

Die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Platinmohr (Gleichung 1) und -oxydul (Gleichung 2) wird im Sinne obiger Darlegungen sich nach den Gleichungen abspielen:



¹⁾ l. c. 506.

²⁾ Vergl. Bodländer, l. c. S. 477.

Hiernach stellt die Hydroperoxydkatalyse sich nur als Spezialfall der Oxydationskatalyse durch Platin dar, nicht als Zerfall in Wasser und Sauerstoff, wie das auch nach seinem ganzen Verhalten als Reduktionsmittel gegenüber Permanganat, Silberoxyd und Platinoxydul viel eher zu erwarten ist. In Lösung ist das Hydroperoxyd dissoziiert in Wasser-

stoffkationen und $\begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix}$ oder $O.OH =$ Anionen, was aus

Schönbeins¹⁾, Schönes²⁾, v. Baeyers³⁾ und besonders Calverts und Bredigs⁴⁾ Untersuchungen über die Säureeigenschaften des Hydroperoxyds hervorgeht, und diese Thatsache erklärt nach der Gleichung 1, dass wenig Alkali die Katalyse beschleunigt, Säure dieselbe verlangsamt, weil die Dissoziation durch letztere zurückgedrängt, durch erstere vergrößert wird. Thatsächlich wirken hierbei stark dissoziierte Säuren wesentlich besser als schwache, und sehr schwache wirken gar nicht.⁵⁾ Bei Gegenwart oxydierbarer Substanzen spaltet das undissoziierte Hydroperoxyd, das sonst sehr beständig ist⁶⁾, atomistischen Sauerstoff ab. Hydroperoxyd kann daher in saurer Lösung, oder bei starker Konzentration, auch oxydieren, z. B. Salzsäure, und bei der Lösung von Metallen in Säuren wird bei Gegenwart von Hydroperoxyd kein Wasserstoff entwickelt. Bei sauren Oxyden erfolgt in saurer Lösung oft Bildung von Persäuren — z. B. bei SO_3 , TiO_2 , CrO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 —

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 78, 93.

²⁾ Lieb Ann. 193, 248 Anm.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1569.

⁴⁾ Z. f. Elektrochem. 7, 622; Z. f. phys. Chem. 31, 294.

⁵⁾ Ostwald, Programm d. phil. Fakultät Leipzig 97/98 S. 15.

⁶⁾ Beim Schütteln von Metallamalgamen entsteht deshalb nach Traube in saurer Lösung reichlicher Hydroperoxyd als in neutraler Lösung, was aber auch so zu deuten ist, dass hier die primär entstandenen Peroxyhydrate wenig — bis zum Gleichgewichtszustande — umgesetzt sind.

bei manchen schwachbasischen Oxyden tritt in saurer Lösung Reduktion ein — MnO_2 , PbO_2 , Tl_2O_3 , Ni_2O_3 , aber nur bis zum Monoxyd, nicht, wie beim leicht reduzierbaren Platinoxydul, zum Metall — weil die primären höheren Oxydationsstufen sich unter Zersetzung auflösen. In alkalischer Lösung ist das Verhältnis umgekehrt.¹⁾

Der Vorgang 2b (S. 103) erklärt, dass die Katalyse nicht oder nur sehr mässig stattfindet, wenn die Verteilung des metallischen Platins nicht fein genug ist, weil alsdann eine Oxydation nicht oder nur sehr beschränkt möglich wird; dass die Katalyse bei höherer Temperatur schneller verläuft, weil die Oxydation dann eine bessere ist; dass bei dem Mangel an Mohroxyd die Anfangsreaktion schwach ist, schnell aber sich verstärkt, und zwar um so schneller, je höher der Verteilungsgrad. Es erklärt sich daraus weiter, dass bei der leichten Bildung und Zersetzlichkeit eines Platinperoxyds die anfänglich durch die sich steigende Reaktionswärme und infolge eines grossen Überschusses von Hydroperoxyd vermehrte Menge Platinperoxyd die Katalyse beschleunigen wird, die sich durch Verschwinden dieser fördernden Faktoren am Schluss der Reaktion wieder verlangsamt; dass am Schluss der

¹⁾ Über die hierbei stattfindende Zwischenbildung von höheren Oxyden und ihre Konstitution vergl. Schönbein, J. pr. Chem. (1) 75 u. 86, 99 (PbO), 93, 54 (CoO , NiO , Bi_2O_3); Schmid, J. pr. Chem. (1) 98, 136 (CuO); Brodie, J. B. 1862, 115 u. Pogg. Ann. 120, 319 (MnO u. CuO); Weltzien, Lieb. Ann. 138, 159 (BaO , MnO , TlO) u. 140, 209 (Hg u. Au); Traube ges. Abh. S. 409 (PbO), 488 u. 514 (MnO u. PbO); Bayley, J. B. 1879, 180 (CoO , PbO , MnO , CuO , NiO); Berthelot, Chem. Centralbl. 1883, 132 (MnO); Schöne, Lieb. Ann. 192, 283 (BaO , K_2O); Martinon, J. B. 85, 374 (MnO); R. Haass, Ber. d. d. chem Ges. 17, 2254 (ZnO); Tanatar, ebenda 33, 206; Manchot, ebenda 34, 2479 (FeO); Nef, Lieb. Ann. 298, 296; Haber u. Bran, Z. f. phys. Chem. 35, 86 (NiO); Fischer, Dissert. Berlin 1888 S. 30 (NiO); Schröder, Dissert. Berlin 1889, S. 34 (CO); Bodländer, langs. Verbrennung S. 457; Melikoff u. Pissarjewski, Z. f. anorg. Chem. 18, 60; Donath, Z. f. analyt. Chem. 40, 137 (CoO).

Reaktion bei äusserer Kühlung der Mohr durch den aus der Reaktionsflüssigkeit aufgenommenen Sauerstoff oxydisch reagiert, beim Erhitzen aber nicht, weil dann der Sauerstoff ausgetrieben wird.¹⁾²⁾ Auch die Bredig³⁾sche Beobachtung, dass das Platinsol in den ersten Tagen nach seiner Herstellung aktiver wird gegen Hydroperoxyd, und dass Silbersol in saurer, nicht aber in alkalischer Lösung, seine Wirkung unter Lösung des Silbers verliert, wird durch die Sauerstoffaufnahme nach Gleichung 2b gut erklärt. Wenn es Gernez gelang, die Katalyse des Hydroperoxyds durch Glühen und Auskochen des Platinschwamms zu hindern, beim Platinsol durch Evakuieren dies Bredig⁴⁾ nicht möglich war, so liegt der Grund dafür nunmehr auf der Hand: durch Evakuieren wird die Sauerstoffverbindung nicht zersetzt.

Gleichung 2a erhellt, dass Platinoxydul anfänglich weniger heftig katalysiert als gleich fein verteilter stark aktiver Mohr, weil hier drei Gleichungen (2a—e) anstatt einer einzigen sich abwickeln müssen, und weil bei gewöhnlicher Temperatur Gleichung 2a nur in sehr beschränktem Masse verläuft; dass das Platindioxyd in der Kälte nur sehr langsam katalysiert,

¹⁾ Positivere Metalle als Platin (Zn, Mn, Ni, Co, Fe) werden viel leichter bei dieser Zersetzung durch den Sauerstoff oxydiert, aber nicht wieder zu Metallen reduziert vom Hydroperoxyd, weil die sekundär entstehenden gewöhnlichen Oxyde (Zn O, Pb O, Mn O) beständig sind im Gegensatz zu Platinoxydul, und sie verlieren daher während der Reaktion an Wirksamkeit.

²⁾ Nach v. Baeyer u. Villiger (Ber. d. d. chem. Ges. 34, 741) soll durch Äthylhydroperoxyd Silber zum Teil oxydiert werden, wobei aus Alkohol: Aldehyd und Essigsäure entsteht. Silberoxyd wird wenig dabei reduziert. Wahrscheinlich ist diese aktivierende Wirkung auf die Zwischenbildung eines Silberperoxyds zurückzuführen, das in Oxyd übergeht, welches nicht durch Äthylhydroperoxyd reduzierbar ist. Silberoxyd und Silber verhalten sich nach v. Baeyer gegen Hydroperoxyd grade umgekehrt und daher anders, wie nach meinen Beobachtungen Platinoxydul und -mohr.

³⁾ Anorg. Fermente S. 56.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 31, 322 u. 333.

weil seine Reduktion durch Hydroperoxyd noch viel schwerer zu bewerkstelligen ist; dass in der Hitze die Reaktion bei Oxydul und Mohr, nicht aber bei Dioxyd gleich schnell verläuft, weil Oxydul alsdann, anders wie Dioxyd, quantitativ reduziert wird zu Mohr, und zwar zu recht oxydationsfähigem fein verteilten Platin; dass daher in der Hitze das Hydroperoxyd schnell und vollständig verbraucht wird, in der Kälte dagegen noch nach 20 Stunden nur unvollkommen.

Die Möglichkeit einer Umlagerung des primären Peroxyds beim Erhitzen in das sekundäre Oxydul, vor der Regenerierung durch Reduktion, muss auch hier zugegeben werden. Nach den Erfahrungen am Terpentin und Dimethylfulven wächst mit der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Peroxydbildung, zugleich aber auch die Unbeständigkeit des Peroxyds. Sie würde die von Bredig¹⁾ gefundene Schwächung der Katalyse durch Vorwärmen des Platinsols erklären.

Die ebenfalls von Bredig gefundenen „Vergiftungen“ des Platinsols werden aber durchweg auf chemische Einwirkungen zurückzuführen sein, wie dies auch Bredig selbst für manche Fälle annimmt. Die Vergiftung mit Jod z. B. könnte auf Bildung unlöslichen Jodids oder Jodürs beruhen; denn ich fand, dass Platinmohr kleine Mengen $\frac{1}{100}$ Jodlösung zu absorbieren vermag. Diese unlöslichen Verbindungen werden beim Erwärmen mit Wasserstoff reduziert, wodurch sich trotz dieser Giftwirkung des Jods die katalytische Bildung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasserstoff mit Platin erklärt. Die weit aus meisten Platingifte sind Reduktionsmittel gegenüber dem wirksamen Platinoxyd, so dass bei der geringen Menge desselben auch nur geringe Mengen des Giftes nötig sind, oder sie lösen dasselbe auf, wie Salzsäure. Die Platinvergiftung durch Cyankalium ist nach Höber²⁾ nur an der Sauerstoffelektrode auffallend, nicht an der Kathode.

¹⁾ Anorg. Fermente S. 64.

²⁾ Pflüg. Arch. 82, 631.

Dadurch wird auch die Beobachtung Bredigs verständlich, dass Salzsäure sehr stark Platinsol vergiftet, Schwefelsäure nur schwach, und Salpetersäure das Sol sogar aktiv macht — wie ich zeigte wird Platinmohr durch letztere oxydiert —, dass das Blutgift Kaliumchlorat das Platin nicht vergiftet, — es ist kein Reduktionsmittel, als freie Säure bleicht sie sogar Indigo durch Vermittlung von Platin, und das schmelzende Salz oxydiert Platin deutlich —, und dass für die Inaktivierung es wesentlich ist, dass zuerst das Gift und später erst das Hydroperoxyd zum Sol hinzugesetzt wird.¹⁾

Besonders gestützt aber wird die Auffassung von der Zwischenbildung eines Platinperoxyds auch bei der Hydroperoxydkatalyse nach obiger Gleichung 2b (S. 103) 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.²⁾ Schönbein³⁾ fand, dass Platinmohr, wie Blutkörperchen, den Sauerstoff des Hydroperoxyds für die Oxydation von Guajakharz (nach Schaer⁴⁾ auch von Aloin) aktiviert, wie für die des Indigos⁵⁾ und Pyrogallols. Ebenso wird dabei Nitrit in Nitrat verwandelt und Kohlenoxyd oxydiert, was, wie von Traube besonders festgestellt wurde, nicht von Hydroperoxyd allein, wohl aber mit konz. Schwefelsäure bewirkt wird, weil dann die entstehende Caro'sche Persäure oxydiert. Beobachtet habe ich auch, dass verdünnte Salzsäure von verdünntem Hydroperoxyd

¹⁾ Zur Wirkung des Quecksilberchlorids als Platingift vergl. Bredig, l. c. S. 82; Kolb (Chem. Centralbl. 1900 I, 363) „Über die Reduktion von Sublimat durch Hydroperoxyd“.

²⁾ Ostwald, Z. f. phys. Chem, 34, 248. Bodländer, l. c. S. 420.

³⁾ J. pr. Chem. (1) 75, 79; 78, 90; u. 86, 83.

⁴⁾ Arch. Pharm, 238, 44.

⁵⁾ s. a. Traube, l. c. 532, 453 u. 440.

bei Gegenwart von Platinmohr, im Wasserbad erwärmt, zu Chlor oxydiert wird, wobei sich auch Platinchlorid bildet,¹⁾ während in einem Parallelversuche ohne Mohr die Vorlage frei von Chlor war. Metallisches Gold, Quecksilber und Kupfer werden von salzsaurem Hydroperoxyd nach Welzien²⁾ zu Chloriden oxydiert.

Die erwähnten Reaktionen wurden sämtlich auch von Platinmohr und Luftsauerstoff erzeugt. Die Sauerstoffübertragung auf Indigo ist für Palladium sogar quantitativ gefunden worden.³⁾ Die von Hoppe-Seyler konstatierten Aktivierungen des Palladiumwasserstoffs mit intermediärer Bildung von Hydroperoxyd haben die gleiche Ursache. Es ist daher der Zusammenhang zwischen Aktivierung durch Luftsauerstoff und solcher durch Hydroperoxyd ersichtlich, und die Erscheinung auf die gleiche Ursache — Bildung eines Peroxyds — zurückzuführen. C. Engler⁴⁾ hat deshalb auch schon früher für die Einwirkung von Palladium und Hydroperoxyd primäre Bildung von Palladiumsuperoxyd angenommen.

Auch der von Bodländer⁵⁾ aufgeklärte Mac-Arthur-Forest-Prozess der Goldlösung in Cyankalium bei Gegenwart von Sauerstoff vollzieht sich hiernach wahrscheinlich unter primärer Bildung von Goldperoxyd, das von Cyankalium gelöst wird. Es bildet sich dabei Kaliumperoxyd, welches von Bodländer zur Bestimmung mit Kalk gefällt und für Hydroperoxyd angesehen wird:

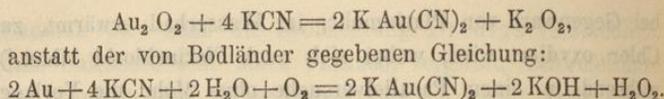
¹⁾ Die Oxydation der Salzsäure durch Peroxyde ist, entgegen der früheren Ansicht, wiederholt gezeigt worden (Brodie, J. B. 1862, 115), zuletzt von Nef (Lieb. Ann. 298, 285) am Benzoylperoxyd und von Muthmann und Nagel (Z. f. anorg. Chem. 17, 75) an der Perpolydänsäure.

²⁾ Lieb. Ann. 140, 209.

³⁾ Traube, l. c. 445, 533.

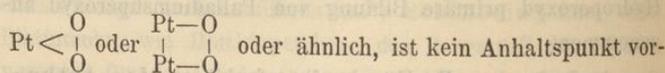
⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1105.

⁵⁾ Z. f. angew. Chem. 1896, 584.

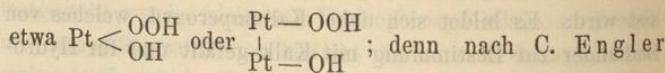


Die Oxydation des Goldes braucht natürlich nur ganz minimal zu sein. Bodländer giebt an, dass bei feiner Verteilung die Lösung viel schneller vor sich geht, weil begreiflicherweise dadurch die Oxydation sehr beschleunigt wird. Nach St. Claire-Deville u. Debray¹⁾ löst sich Platin ebenfalls in Cyankalium. Auch die durch Quecksilber und Sauerstoff bewirkte Jodkaliumbläuung, Diphenylaminoxidation, Guajakbläuung und die Entfärbung von Pflanzenfarben nach Schönbein²⁾ wird man auf ein Superoxyd dieses Halbedelmetalles zurückführen müssen, dessen sauerstoffübertragende Fähigkeit gegenüber Salzsäure und Schwefelwasserstoff, unlängst von Berthelot wieder bekundet wurde³⁾.

Für die Konstitution des fraglichen Platinperoxydes, ob



handen. Die grosse Reaktionsfähigkeit und das stets im Mohr vorhandene Wasser sprechen auf Grund neuester Erfahrungen für das Vorhandensein eines Peroxyhydrats,



und Weissberg⁴⁾ und nach von Baeyers⁵⁾ Untersuchungen besitzen nur die Peroxyhydrate die so stark oxydierenden Wirkungen. In der That wirkt Platinschwamm

¹⁾ J. B. 1876, 299.

²⁾ J. pr. Chem. (1) 54, 55; J. B. 1852, 299.

³⁾ Chem. Centralbl. 1898 I, 87.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3054; 33, 1104.

⁵⁾ Ebenda 33, 1574.

weder auf Schwefeldioxyd und Sauerstoff¹⁾ noch auf Wasserstoff und Sauerstoff²⁾ bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie völlig trocken sind, vielleicht, weil alsdann die Bildung von oxydierendem Peroxyhydrat ausgeschlossen ist.

Freilich erzeugt aktiver Mohr keine andern Peroxyreaktionen als die Bläuung von neutralem Jodkalium, die Zerstörung von Ozon³⁾ und die Entfärbung von Kaliumpermanganat und Indigo. Kleine Mengen von Permanganat werden auch in neutraler Lösung und bei Luftabschluss von Platinmohr entfärbt, jedoch viel langsamer wie in saurer Lösung. Mit dieser Wirkung hängt ohne Zweifel die von Schönbein⁴⁾ beobachtete starke Oxydation des Ammoniaks durch Permanganat bei Gegenwart von Platinmohr zusammen. Die Indigoentfärbung geht ebenfalls nur langsam vor sich. Doch weder mit Titanschwefelsäure noch mit Chromsäure giebt es die bekannten Hydroperoxydreaktionen. Auch das Produkt der Einwirkung von Mohr und Hydroperoxyd gab nach einstündigem Schütteln mit Titanschwefelsäure weder mit Äther noch ohne solchen die bekannte Gelbfärbung — die zwar, wie ich beobachtete, von Platinmohr allmählich unter Sauerstoffentwicklung wieder zerstört wird —, obwohl es neutrale Jodkaliumstärke intensiv bläute. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und in dem Fig. 1 auf Tafel I abgebildeten Apparat erhitzt, entwickelten etwa 1 g eines vorher zur Befreiung von Gas mit Wasser ausgekochten Platinmohrs nur 0,5 ccm Sauerstoff, der mit Kohlendioxyd aus dem U-Apparat herausgetrieben und in dem Schiff'schen Apparat über Kali aufgefangen wurde, also eine sehr geringe Menge, die keinen sicheren Schluss gestattet.

¹⁾ Russel u. Smith, Chem. Centralbl. 1900 I, 649.

²⁾ French, Chem. News 81, 292 u. van 'tHoffs Vorlesungen I, 212.

³⁾ Schönbein, Lieb. Ann. 108, 159; Schöne, ebenda 196, 239.

⁴⁾ J. B. 1858, 56.

Allein auch Perchromsäure, Pervanadinsäure und Per-
titanensäure geben kein Hydroperoxyd mit Säuren¹⁾, wie all-
gemein die Superoxyde nur schwach basischer Metalle, sie
entstehen im Gegenteil durch Hydroperoxyd und zerfallen
in alkalischer Lösung unter Sauerstoffentwicklung, die gelbe
Permolybdänsäure wie die blaue Perchromsäure schon durch
starkes Schütteln der sauren Lösung²⁾. Das orange Cer-
peroxyd, aus Oxyd und Persulfat dargestellt, zerfällt auf
Zusatz von Hydroperoxyd. Diese Persäuren wirken also in
ähnlicher Weise pseudokatalytisch zersetzend, d. h. durch
abwechselndes Entstehen und Vergehen, auf Hydroperoxyd
wie Platinmohr, und sie sind um so bessere Katalysatoren,
je leichter sie sich bilden und zersetzt werden. Ihre kataly-
tische Wirkung nimmt, wie dies Bredig³⁾ auch beim Platin
nachgewiesen hat, mit Zunahme der Menge zersetzten Hydro-
peroxyds ab, wahrscheinlich weil die Bildung des Peroxyds
langsamer als die Zersetzung vor sich geht. Von Brode⁴⁾
ist jüngst an der Permolybdänsäure und Perwolframsäure
dieser Verlauf der Hydroperoxydkatalyse nachgewiesen worden.

Die primäre Bildung von Superoxyd, das sich unter
Sauerstoffentwicklung zersetzt, zeigt sich auch bei der kataly-
tischen Hydroperoxyd- oder Natriumperoxydzersetzung durch
ammoniakalisches Kupferoxyd, wo zuerst deutlich wahrnehm-
bar gelbes Peroxydhydrat sich bildet, das während der Kataly-
se bestehen bleibt — sich also fortwährend neu bilden und

¹⁾ Nach v. Baeyer u. Villiger (Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3387; 34, 743) bez. C. Engler (ebenda 34, 2937) geben auch Äthylhydroperoxyd, Benzoylwasserstoffperoxyd, die Caro'sche Säure, Dimethylfulvenperoxyd keine Titansäure- und andere Peroxydreaktionen, nur die Jodabscheidung aus Jodkalium, oder nicht einmal diese.

²⁾ Schön, J. B. 1870, 937.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 37, 3.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 37, 281.

zersetzen muss —, um am Schluss, nach Verbrauch des Hydroperoxyds, schon bei gewöhnlicher Temperatur¹⁾ zu blauer Oxydlösung zu zerfallen²⁾. Völlig im Einklang hiermit steht die Beobachtung Bredigs³⁾, dass bei der Hydroperoxydkatalyse durch Bredig'sches Platinsol das anfängliche Steigen der katalytischen Zersetzung durch Vorbehandlung des Sols mit Hydroperoxyd nicht verhindert werden konnte, was nur durch einen Zerfall des Platinperoxydhydrats am Ende der Reaktion gedeutet werden kann, ähnlich dem des Kupferperoxydhydrats.

Ganz ähnlich soll nach Berthelot die Katalyse von Hydroperoxyd durch Silberoxyd verlaufen⁴⁾, nämlich unter Zwischenbildung von Superoxyd, das sich durch plötzliche Schwarzfärbung der ganzen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung kenntlich macht und alsbald in Sauerstoff und Metall zerfällt. Berthelots Annahme direkter Peroxydbildung aus Silberoxyd und der (von Baeyer und Villiger bestrittenen) Bildung eines Silbertrioxyds neben metallischem Silber beim Zerfall des Superoxyds soll hier nicht erörtert werden. Auch Weltzien glaubt aus der Menge verbrauchten Hydroperoxyds in ammoniakalischer Lösung auf Zwischenbildung eines schnell zerfallenden Silberperoxyds schliessen zu müssen, während Hugh Marshall⁵⁾ die thatsächliche Zwischenbildung eines Silberperoxyds bei Anwendung von Ammoniumpersulfat nach-

¹⁾ Das Kupferperoxyd ist trocken beständig und zerfällt erst bei 180°.

²⁾ Schmid, J. pr. Chem. (1) 98, 136; Brodie, Lond. R. soc. Proc. XII, 209.

³⁾ Anorg. Fermente, 56.

⁴⁾ Compt. rend. 132, 897; 133, 155 u. J. B. 1880, 137 u. 251; Chem. Centralbl. 97 II, 16/17; s. a. Weltzien, Lieb. Ann. 138, 134, u. 140, 211; v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 749 u. 2769.

⁵⁾ Proc. R. soc. Edinb. 23, 163; Ref. Chem. Centralbl. 1901 I, 559.

wies, das sich allmählich weiter zersetzt und Stickstoff aus dem Ammoniak durch Oxydation frei macht.

Die genannten Beispiele der Hydroperoxydkatalyse — Molybdänsäure, Chromsäure, Kupfersulfat und Silberoxyd — verlaufen hinsichtlich der Endprodukte (Silberoxyd wird nur sekundär weiter reduziert) wie reine Katalysen. Nur Dank der Färbung der entstehenden zersetzlichen Peroxydzwischenprodukte ist die Reaktion als eine Pseudokatalyse zu erkennen. Sie bilden deshalb als Analogiebeispiele eine weitere Stütze für die oben erläuterte Annahme eines ähnlichen Vorgangs bei dem katalytischen Hydroperoxydzerfall durch Platin, den Typus der Edelmetallkatalysatoren, der ersten Klasse pseudokatalytischer Sauerstoffüberträger.

Oxyde un
Eine
erregern u
beurwert
und infol
ulagern
Oxyde un
Kupfer un
Titan, Zi
Metalllo
gehört de
Eine
ysatoren
zwischen
auch für
v. Mey
von Jod
schon v
auf die
Es ist
und Re

III. Anhang.

I. Oxyde und Salze als pseudokatalytische Sauerstofferreger.

Eine zweite Klasse von pseudokatalytischen Sauerstoff-erregern 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, und auch das Stickoxyd gehört dazu.

Eine abwechselnde Oxydation und Reduktion dieser Katalysatoren ist daher von Lothar Meyer¹⁾ bei der Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Sauerstoff und verallgemeinernd auch für andere Reaktionen angenommen worden, von v. Meyerhoffer²⁾ bei der Beschleunigung der Oxydation von Jodwasserstoff mit Bromsäure durch Eisensalze, nachdem schon vorher Kessler³⁾ die Katalyse des Manganoxyduls auf diese rein chemische Thätigkeit zurückgeführt hatte. Es ist jedoch nicht zulässig Oxydation zu einfachen Oxyden und Reduktion anzunehmen, da z. B. Chromoxyd nicht durch

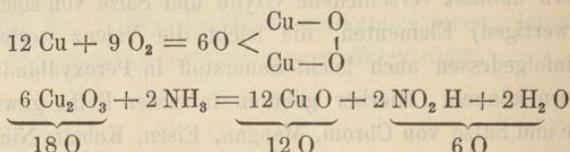
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3060.

²⁾ Z. f. phys. Chem. 2, 600.

³⁾ J. B. 1863, 124; s. a. Bertrand, Chem. Centralbl. 97 II, 47 u. 178 u. Livache, ebenda S. 332; vergl. a. Z. f. phys. Chem. 24, 545 u. v. Baeyer u. Villiger, Ber. 33, 2493.

Schwefeldioxyd zu reduzieren ist zu Oxydul, und andererseits 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 u. a. organische Substanzen verbrannt und Ammoniak zu Salpetrigsäure oxydiert.¹⁾ Berthelot²⁾ hat bewiesen, dass 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, was so gedeutet werden kann:



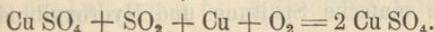
Kupfer in Ammonkarbonat aktiviert, wie ich fand, sehr stark den Sauerstoff zur Oxydation von Arsenigsäure. Es wurde für diesen Versuch in Wasserstoff reduziertes Kupfer mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ Arsenigsäure und mit einigen Kubikzentimetern Ammoniumkarbonatlösung übergossen. Nachdem das Gemisch zwei Tage an der Luft gestanden, wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, abfiltriert, das Filtrat mit Bikarbonat alkalisch gemacht, und in einem aliquoten Teil mit $\frac{1}{100}$ Jodlösung der Überschuss der Arsenigsäure zurücktitriert, der nur noch der knappen Hälfte der angewandten Menge entsprach.

Im Deaconprozess wird Salzsäure durch Sauerstoff und Kupferchlorür oxydiert, das aus dem Chlorid in Gegenwart von Luft und Salzsäure bei lokaler schwacher Temperaturerhöhung entsteht, vielleicht um sofort in ein Superoxyd ver-

¹⁾ Traube, l. c. 395.

²⁾ Ann. de Chim. Phys. [4] 1, 381.

wandelt zu werden, welches leicht Salzsäure zu oxydieren vermag; denn Traube¹⁾ hat gezeigt, dass bei der Autoxydation von salzsaurem Kupferchlorür in Gegenwart von Wasser viel Hydroperoxyd sich bildet, das nach der Engler-Wild'schen Autoxydationstheorie aus primärem Kupferperoxyd entstanden sein kann. Analog, aber in wässriger Lösung und daher nicht kontinuierlich bezüglich des angewandten Kupfers, verläuft der Rössler'sche²⁾ Prozess der Schwefelsäurebildung:



Die Zersetzung Fehling'scher Lösung an der Luft ist ebenfalls auf Sauerstoffaktivierung durch Kupfersulfat zur Oxydation ihrer organischen Substanz zurückzuführen. Deutlich sichtbar wird die Zwischenbildung von Kupferperoxyd bei diesen 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.

Wie fein verteiltes Platin durch Alkohol oder Knallgas an der Luft erglüht, so thut das auch Nickel- und Kobaltoxydul, Mangandioxyd, ebenso die fein verteilten Metalle dieser Oxyde³⁾ und ein Gemisch von Kupfer- und Eisenoxyd.⁴⁾

Das Hydroperoxyd wird von Bleiacetat unter wechselweiser Bildung und Reduktion von Bleidioxyd zersetzt und, wie beim Platinmohr, wird auch beim Bleiacetat durch Oxydation mit Salpetersäure die Reaktion beschleunigt.⁵⁾ Bei der katalytischen Hydroperoxydzersetzung durch Eisenoxydul wird, wie durch Platin, nach Hoppe-Seyler⁶⁾ der Sauerstoff zur Oxydation

¹⁾ l. c. 408.

²⁾ Dinglers J. 242, 286.

³⁾ Ostwald, cit. Programm S. 22.

⁴⁾ F. Wöhler, Lieb. Ann, 81, 255.

⁵⁾ Schönbein, J. pr. Chem. (1) 86, 98.

⁶⁾ J. B. 83, 269.

von Jodkalium, Indigo, Guajakharz, Weinsäure, Zucker, u. a. aktiviert, was ebenfalls auf Bildung von Peroxyd schliessen lässt, und in der That ist durch neueste Untersuchungen von Manchot und Wilhelms¹⁾ die Zwischenbildung eines Eisen-superoxyds bei der katalytischen Wirkung des Eisenoxyduls auf die Oxydation des Jodkaliums durch Hydroperoxyd äusserst wahrscheinlich geworden. Die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Eisendraht kann nach Weltzien²⁾ ebenfalls nicht durch einfache Spaltung und Hydroxylbindung ($H_2O_2 = 2 HO$) vor sich gehen, weil der Draht sich erst mit Sauerstoffbläschen bedeckt und dann erst Oxyd bildet, so dass auch hier Zwischenverbindung wahrscheinlich ist.

Durch W. Manchot³⁾ ist weiter gezeigt worden, dass bei der Schönbein'schen⁴⁾ Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Autoxydation der Ferroverbindungen das Verhältnis des aktivierten zum gebundenen Sauerstoff ein solches ist,

dass es der Primärbildung von Ferrosuperoxyd $(FeO)_2 \begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix}$

fast genau entspricht. Auchbeider Oxydation des Chromoxyduls ist Aktivierung von Manchot beobachtet worden, die voraussichtlich ebenfalls wie bei Eisen auf ein primäres Superoxyd führt.

Diese Erkenntnis wird die Peroxydtheorie in ihrer Ausdehnung auch auf die katatytischen Aktivierungen durch Salze und Oxyde weiter festigen, die besonders für die Technik von grösster Bedeutung sind. Es sei nur an den Wöhler-Mahla'schen⁵⁾ Prozess der SO_3 -Bildung durch die Oxyde des

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2479.

²⁾ Lieb. Ann. 133, 130.

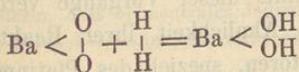
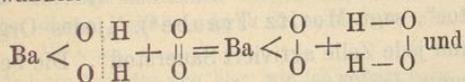
³⁾ Z. f. anorg. Chem. 27, 430.

⁴⁾ J. pr. Chem. (1) 75.

⁵⁾ Lieb. Ann. 81, 255.

Kupfers¹⁾, Chroms und besonders des Eisens erinnert, der dem Platinkontaktverfahren vielleicht einmal ernsthafte Konkurrenz machen wird, ferner an die Oxydation des Naptalins mit Hilfe von Quecksilberoxyd nach dem Verfahren der Bad. Anilin- und Sodafabrik zur Indigodarstellung und an den 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.

Die schon längst bekannte stark oxydierende Wirkung schmelzender Ätzalkalien mit Luft führen Engler und Weissberg⁴⁾ auf Zwischenbildung von Peroxyden zurück. Ebenso nimmt auch Berthelot⁵⁾ bei den von ihm beobachteten Oxydationsbeschleunigungen durch die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle (Ba(OH)₂) in der Knallgaskatalyse Zwischenbildung von Peroxyden an, die, wie auch beim Manganoxydul, in dem Cyklus unbegrenzt sich wiederholender Reduktionen und Oxydationen entstehen und vergehen und den begünstigenden Einfluss der Glaswandungen bei der Knallgaskatalyse erklären. Dabei wird nach C. Engler das Peroxyd aus dem Hydroxyd durch Oxydation gebildet werden müssen, um durch den Wasserstoff zu Hydroxyd wieder zurückverwandelt zu werden:



¹⁾ Metallisches Kupfer vereinigt Schwefeldioxyd und Sauerstoff nur, wenn es erhitzt, d. h. oxydiert wird.

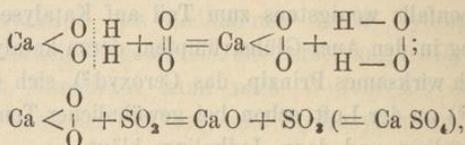
²⁾ Killing, Bunte's Gasjournal 39, 697.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1832.

⁴⁾ Ebenda 33, 1105.

⁵⁾ Compt. rend. 125, 271/279.

Für diese Ansicht spricht die Thatsache, dass die Peroxyd-
bildung nur vor sich geht, wenn der Sauerstoff nicht ganz
trocken, also Hydroxydbildung möglich ist. Ähnlich muss
auch die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff
durch Kalk erfolgen:¹⁾



und die Bildung eines wirklichen Peroxydes, $\text{Di}_2 \text{O}_5$, durch
Erhitzen von basischem Didymnitrat an der Luft.²⁾ Ebenso
muss die Bildung von Bariumperoxyd durch Schmelzen von
Bariumoxyd mit Kaliumchlorat³⁾ die obige Gleichung zur
Grundlage haben.

2. Fermente als pseudokatalytische Sauerstofferreger.

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 Oxydasen. „Der menschliche Körper ist ein grosser
Katalysator“, sagt Moritz Traube⁴⁾, „jedes Organ ist ein
solcher, und jede Zelle aktiviert Sauerstoff“. Die bedeutendste
Bereicherung der Kenntnis dieser Vorgänge verdankt man
Schönbein⁵⁾, der die Ähnlichkeit ihrer Reaktionen mit
denen anderer Katalysatoren, speziell des Platinmohrs, dar-

¹⁾ F. Wöhler, Lieb. Ann. 81, 255.

²⁾ Brauner, Wien. Monatsh. 3, 18.

³⁾ Fowler u. Grant, Chem. Centralbl. 1890 I, 665.

⁴⁾ l. c. 397.

⁵⁾ J. pr. Chem. (1) 86, 83; 105, 198.

that¹⁾, wie Zersetzung von Hydroperoxyd, Aktivierung des Sauerstoffs hierbei zur Guajakbläuung, Pyrogallolbräunung und Jodwasserstoffoxydation, und sie auch auf die gleiche Ursache, abwechselnde Oxydation und Reduktion, zurückführte, obwohl nach seiner Annahme nur die Fermente, nicht aber das Platin wirklich oxydierbar sind²⁾.

Hieraus erklärt es sich, dass Blausäure³⁾ und absoluter Alkohol⁴⁾, sowie Kochen mit Wasser die Wirkung der Fermente zerstören oder doch schwächen, grade wie beim Platinmohr, mit dem Unterschied jedoch, dass hier Erholung, d. h. erneute Oxydation des Metalls eintreten kann, dort bei manchen Reaktionen tiefer gehende Zersetzung⁵⁾ der organischen Substanz stattfindet⁶⁾. Reduktionsmittel, welche zugleich eine unlösliche Verbindung an der Oberfläche erzeugen, wie Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, vernichten, wie beim Platin, ihre vergärende, katalysierende und aktivierende Fähigkeit völlig⁷⁾. Die Inaktivierung der Fermente durch Kochen (oder auch durch Alkalien) erstreckt sich aber nicht auf die Bläuung eines Gemisches von Hydro-

¹⁾ Der durch Fermente bei der Fäulnis auftretende Wasserstoff aktiviert nach Hoppe-Seyler (Ber. d. d. chem. Ges. 6, 108) bei Gegenwart von Luft den Sauerstoff grade so wie der durch Platin, Palladium, Rhodium aus manchen Substanzen entwickelte, welche Erscheinung daher, wie bei diesen Metallen, durch Zwischenreaktionen zu deuten sein wird (s. S. 123).

²⁾ Schönbein befindet sich hier, wie ich gezeigt habe, im Irrtum und ebenso darin, dass er neutrales Jodkalium durch Platinmohr, im Gegensatz zu vielen Fermenten, für nicht oxydierbar hält (J. pr. Chem. 105, 207 Anm.)

³⁾ Béchamp, J. B. 1882, 1132.

⁴⁾ Dagegen s. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II 2, 579.

⁵⁾ Hanriot (Compt. rend. 182, 146) nimmt bei Säuren Salz- bildung an.

⁶⁾ Bredig, anorg. Fermente S. 57.

⁷⁾ Schönbein, J. pr. Chem. (1) 69, 232; 89, 24 u. 323—344.

peroxyd und Guajak tinktur oder saurer Jodkaliumstärke, ja sie kann sogar noch intensiver dadurch werden ¹⁾, grade wie beim Platinmohr (s. S. 33).

Dadurch wird die Ähnlichkeit der Oxydasen-Eigenschaften mit denen des Platins, dem Typus katalytischer Aktivierung, sehr gross ²⁾ und ihre Deutung, analog derjenigen des Platins, durch Zwischenbildung eines Superoxydes aus den gleichen Gründen sehr naheliegend ³⁾. In der That ist diese Deutung denn auch bereits von Bach ⁴⁾ und Bodländer ⁵⁾ gegeben worden. Der Zusammenhang der drei Klassen pseudokatalytischer Sauerstoffübertragung zeigt sich an der gleichartigen Wirkung auf Oxalsäure, die sowohl unter dem Einfluss von Platinmohr und Fermenten, wie von Eisen- und Mangansalzen sich an der Luft oxydiert ⁶⁾.

Das Wesen anderer katalytisch wirkender Stoffe wie Fluornatrium ⁷⁾ oder sonstiger Salze ist oft auf Bildung komplexer Verbindungen zurückzuführen, die das Oxydations- oder Reduktionspotential der Hauptreagentien beeinflussen, und sie gehören daher wohl zu den Pseudokatalysatoren, nicht aber in den Rahmen der Superoxydpseudokatalyse hinein.

¹⁾ Kahlbaum-Schaer: Chr. Fr. Schönbein II, 278 Anm.

²⁾ Bredig (anorg. Fermente S. 39) hat den Parallelismus beider sehr ausführlich behandelt.

³⁾ Ob die Reduktion dieser (hypothetischen) Superoxyde bei Metall-oxyd-katalysatoren und Fermenten ebenfalls in zwei Stadien verläuft, wie es beim Platin wahrscheinlich geworden ist, muss einstweilen dahingestellt bleiben.

⁴⁾ Compt. rend. 124, 951.

⁵⁾ Langsame Verbrennung S. 483.

⁶⁾ Sulc, Z. f. phys. Chem. 28, 719, Jorrißson u. Reicher, ebenda 31, 142 u. Bredig, ebenda S. 262.

⁷⁾ Peters, ebenda 26, 236.

In letzter Zeit mehren sich die Fälle, in denen die katalytischen Sauerstoffaktivierungen als gewöhnliche Oxydationen, unter Zwischenbildung von $A < \frac{O}{O}$, erkannt werden.

Während es aber, der Natur des Autoxydators nach, in der Klasse der Edelmetalle sehr schwer sein wird, den quantitativen Beweis für den Verlauf der Reaktion im Sinne der Peroxydtheorie zu erbringen, wird dies, wie ich glaube, in der Gruppe der Halbedelmetalle eher gelingen — die Untersuchungen darüber sind bereits im Gange —. In der zweiten Klasse der aktivierenden Pseudokatalysatoren ist durch die erwähnten Untersuchungen von Manchot ja bereits ein sehr bemerkenswerter Fortschritt in dieser Richtung zu verzeichnen. Jedes neue Beispiel aber, das sich nach diesen Grundsätzen erklären lässt, vergrößert die Wahrscheinlichkeit ihrer Wahrheit, und dadurch, dass diese Theorie einen grossen Teil der dunkeln Phänomene der Katalyse dem Versuch wieder zugänglich macht, erweist sie sich nutzbringend, wie jede experimentell zu verfolgende Hypothese.

3. Aktivierung des Wasserstoffs durch Platin.

Ist bei der Sauerstoffaktivierung durch Platin eine chemische Bindung des Sauerstoffs notwendig anzunehmen, so ist die Annahme einer Bindung des Wasserstoffs bei der katalytischen Reduktion durch Platin und Wasserstoff, wie es für Kalium- und Natriumwasserstoff geschieht, wenigstens nicht ausgeschlossen, und Traube¹⁾, ebenso Graham²⁾, Berthelot³⁾, Troost und Hautefeuille⁴⁾ haben eine

1) l. c. 431.

2) J. B. 1868, 140.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1570.

4) J. B. 74, 294.

solche Annahme bereits gemacht. Platinschwamm und Wasserstoff reduziert Stickoxyd zu Ammoniak, Platinchlorid, Silbernitrat¹⁾, Chlorsäure, Salpetersäure²⁾, Ferricyanwasserstoff, Schwefeldioxyd, Arsenigsäure, Jod³⁾, wie fast allgemein die Metalloide, zu ihren Wasserstoffverbindungen, Benzol zu hydrierten Benzolen⁴⁾, Acetylen⁵⁾, Blausäure zu Methylamin⁶⁾, Nitrobenzol, Indigo⁷⁾ und Sauerstoff (zu Hydroperoxyd⁸⁾). An der Kathode bildet mit hinzugeleitetem Sauerstoff Palladium und Platin am meisten Hydroperoxyd, Silber und Gold weniger, Kohle gar nicht⁹⁾, so dass einfache Lösung bei diesem Prozess nicht von massgebender Bedeutung sein muss, und Traube nimmt daher eine rein chemische Bindung an. Für eine chemische Bindung des im Platin absorbierten Wasserstoffs spricht weiter die Thatsache, dass bei 180° nur die Hälfte davon entweicht¹⁰⁾, die letzten Anteile Wasserstoff im Platinschwarz erst bei heller Gelbglut und auch dann nur sehr langsam abgegeben werden¹¹⁾, und im Barometervakuum nur ein Fünftel fortgeht, das bei Atmosphärendruck wieder aufgenommen wird — Sauerstoff entweicht im Vakuum gar nicht —.

¹⁾ J. B. 65, 33; 56, 274.

²⁾ Gladstone-Tribe, Ber. 12, 390 u. J. B. 1879, 188. — Zu Anfang entwickelt sich am blanken Blech nur Wasserstoff, erst wenn das Blech aufgelockert ist, tritt Reduktion ein. Tafel (Z. f. phys. Chem. 34, 190) hat bei der kathodischen Reduktion durch Blei diesen Einfluss der Auflockerung und feinen Verteilung genau konstatiert, der ebenfalls für eine chemische Bindung des Wasserstoffs spricht.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 13, 60.

⁴⁾ Lunge u. Akmoff, Z. f. anorg. Chem. 24, 199.

⁵⁾ P. de Wilde, Ann. Suppl. IV, 378 u. Sabatier u. Senderens, Ch. Ctrbl. 1900 II, 312 u. 528.

⁶⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem. I, 1410.

⁷⁾ Dammer, Handb. d. anorg. Chem. III, 785.

⁸⁾ Traube, l. c. 431 u. 506.

⁹⁾ Magnus, Pogg. Ann. 104, 555.

¹⁰⁾ Mond, Ramsay u. Shields, Z. f. phys. Chem. 19, 35.

¹¹⁾ Berliner, Wiedem. Ann. 35, 792.

Einfache feste Gaslösung erklärt zwar die Durchlässigkeit des glühenden Platins und Palladiums für Wasserstoff — Sauerstoff und Stickstoff müssten dann in Platin unlöslich sein¹⁾ — und die kontinuierliche Absorption des Wasserstoffs ohne scharfe Übergänge der einzelnen Phasen,²⁾ Bodländer³⁾ nimmt dazu für das Platin die Fähigkeit an, die Molekel zu spalten,⁴⁾ da nach Hoitsema bei niederem Druck der Wasserstoff einatomig und nur bei höherem Druck zweiatomig im Palladium ist. Dem widerspricht aber die von Hoitsema ebenfalls konstatierte ganz besondere Form der Absorptionskurve beim Palladium, welche nicht die einer gewöhnlichen kontinuierlichen Gaslösungskurve ist, die Unabhängigkeit der absorbierten Gasmenge vom Druck,⁵⁾ entgegen dem Henry'schen Gesetz für Gaslösungen, und dass die Deformation des Palladiums über die Sättigungsgrenze hinaus grösser ist, als der Menge absorbierten Wasserstoffs entspricht.⁶⁾

Ostwald⁷⁾ nimmt für die Metall ausfallende Wirkung des elektrolytischen Wasserstoffs an der Platinkathode einen

¹⁾ Graham, Lieb. Ann. Suppl. V, 62.

²⁾ Hoitsema, Z. f. phys. Chem. 17, 1.

³⁾ Über langs. Verbrg. S. 421.

⁴⁾ Die gleichzeitig von Bodländer (l. c. 425) angenommene Fähigkeit des Platins, Palladiums und Rhodiums, Molekel aus Atomen zu bilden, soll dann die Wasserstoffentwicklung aus manchen Substanzen durch Platin erklären, so aus Leuchtgas unter Kohleabscheidung (Wilm, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 878), aus Äthylen (F. Wöhler, Lieb. Ann. 184, 128) und ebenso aus Acetylen (Moissan u. Mouren, Chem. Centralbl. 96 II), aus Alkohol und Ameisensäure durch Rhodium (Hoppe-Seyler, Ber. 16, 120), aus Chromosalzen und Kaliumkobaltocyanid (Z. f. phys. Chem. 26, 217) und aus Hypophosphit (Engel, Chem. Centralbl. 99 II, 819). F. Wöhler (l. c.) dagegen nahm hierbei fast gleichzeitige, kontinuierliche wechselweise Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff an.

⁵⁾ Mond, Ramsay u. Shields, l. c.

⁶⁾ Thoma, Z. f. phys. Chem. 3, 63.

⁷⁾ Lehrb. d. allg. Chem. II 1, 899.

legierungähnlichen, leicht sich bildenden und zersetzenden Zwischenzustand an, nicht Adsorption oder Lösung, weil Jonisierung des Wasserstoffs eintreten muss. Auch Graham hielt den Platin- und Palladiumwasserstoff für eine Legierung, Gladstone und Tribe teils für Verbindung, teils für Kondensation.

Palladium und Wasserstoff verhält sich allgemein dem Platinwasserstoff ganz ähnlich, reduziert Nitrat¹⁾ und Salpetersäure, Jod, Chlor, Ferricyankalium, Nitrobenzol, reduziert organische Jodide und Bromide zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen, ungesättigte Karbonsäuren,²⁾ Nitrophenol und Nitromethan,³⁾ erhitzt sich an der Luft unter Hydroperoxydbildung und vermag durch Vermittlung dieses, und nach Verbrauch des Wasserstoffs, wie Platin, den Sauerstoff der Luft zu übertragen, also Jodwasserstoff, Salpetrigsäure, Hydroperoxyd, Pyrogallol und Ammoniak, Blutfarbstoff, Kohlenoxyd, Indigo⁴⁾ und Benzol⁵⁾ zu Phenol zu oxydieren, wobei C. Engler⁶⁾ jeweils Zwischenbildung eines leicht reduzierbaren Peroxyds oder Peroxyhydrats annimmt.

Palladiumwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig,⁷⁾ auch unter Wasser und Alkohol,⁸⁾ giebt aber im Vakuum seinen Wasserstoff zum grössten Teil ab, was für

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1396.

²⁾ Smith, Z. f. phys. Chem. 25, 151 Anm.

³⁾ Saytzeff, J. B. 72, 203 u. 279.

⁴⁾ Bach (Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1510) fand den Einfluss von Palladiumblech auf die Indigoxydation durch Hydroperoxyd unbedeutend gegenüber dem eines Abgusses von Palladiumwasserstoff und lufthaltigem Wasser. vermutlich, weil dieser Abguss fein verteiltes Palladium des durch Wasserstoff stets bedeutend aufgelockerten und brüchigen Metalls enthielt, während das Blech glatt poliert ist und daher, wie beim Platin, wenig aktivierend wirkt.

⁵⁾ J. B. 83, 265 u. 1430.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1104.

⁷⁾ Traube, l. c. 450.

⁸⁾ Böttger, J. pr. Chem. (2) 9, 193 u. Thoma, Z. f. phys. Chem. 3, 100.

Lösung sprechen würde,¹⁾ wenn nicht bei gewöhnlicher Temperatur auch hier, wie beim Platin, der Druck auf die Absorption ohne Einfluss wäre.²⁾ Aus Versuchen über die elektromotorische Kraft des Palladiumwasserstoffs schliesst Shields,³⁾ dass weder Kondensation noch feste Lösung, sondern eine chemische Verbindung vorhanden sein müsse.

Rhodium,⁴⁾ Silber,⁵⁾ Kupfer,⁶⁾ Nickel⁷⁾ absorbieren gleichfalls viel Wasserstoff, um so mehr, je feiner verteilt sie sind, je niedriger die Temperatur bei ihrer Reduktion war, und verhalten sich dann ähnlich wie Palladiumwasserstoff.

Das Richtige scheint nach allem zu sein, was Troost und Hautefeuille⁸⁾, und neuerdings Krakau⁹⁾, auf Grund von Leitfähigkeitsversuchen für den Zustand des Wasserstoffs im Palladium annehmen, nämlich dass zuerst eine Lösung eintritt, dann nach Massgabe der wachsenden Wasserstoffmenge eine chemische Verbindung, und darauf wieder, wie bei den Legierungen, eine Lösung oder eine Adsorption durch diese Verbindung.

¹⁾ Unter sehr hohem Druck nimmt Palladium nach Dewar (Proc. chem. soc. 96/97, 183, 192) selbst bei 500° noch Wasserstoff auf, und hier dürfte eine einfache feste Lösung vorliegen.

²⁾ Mond, Ramsay u. Shields, Z. f. anorg. Chem. 16, 326; dagegen Graham, Lieb. Ann. Suppl. VI, 285.

³⁾ Z. f. phys. Chem. 28, 368.

⁴⁾ Hoppe-Seyler, Ber. 16, 120.

⁵⁾ Dammer, anorg. Chem. 2, 748, u. Graham, J. B. 66, 49.

⁶⁾ Gladstone u. Tribe, J. B. 78, 192 u. Ann. Suppl. V, 33; Engel, Chem. Centralbl. 99 II, 819.

⁷⁾ J. B. 72, 203.

⁸⁾ J. pr. Chem. (2) 9, 199.

⁹⁾ Z. f. phys. Chem. 17, 704.

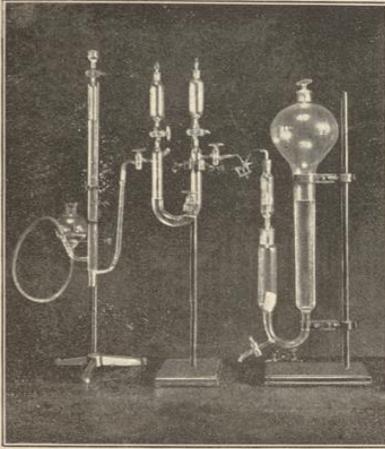


Fig. 1.

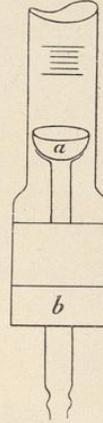


Fig. 3.

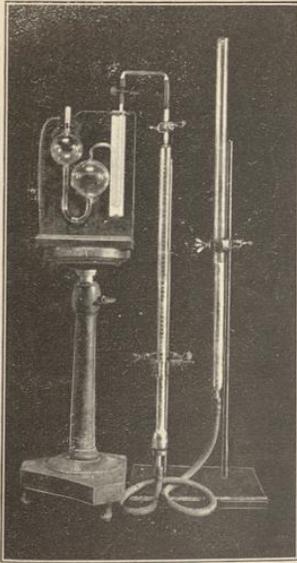


Fig. 2.

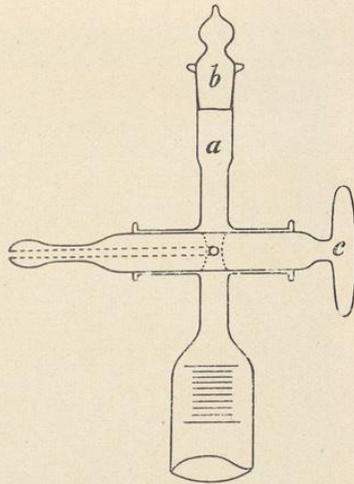


Fig. 4.

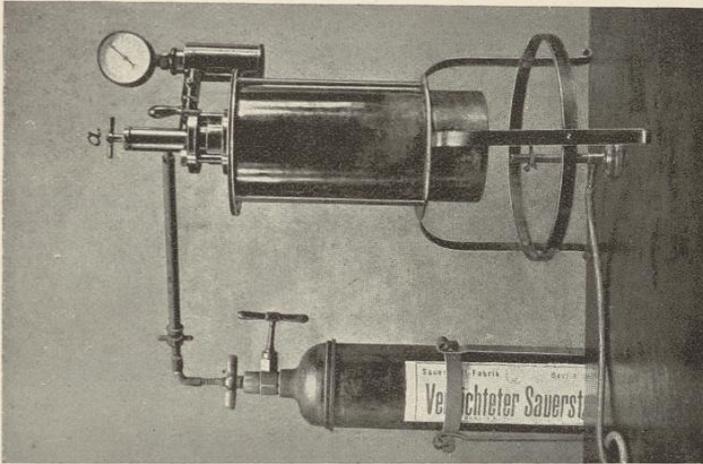


Fig. 6.

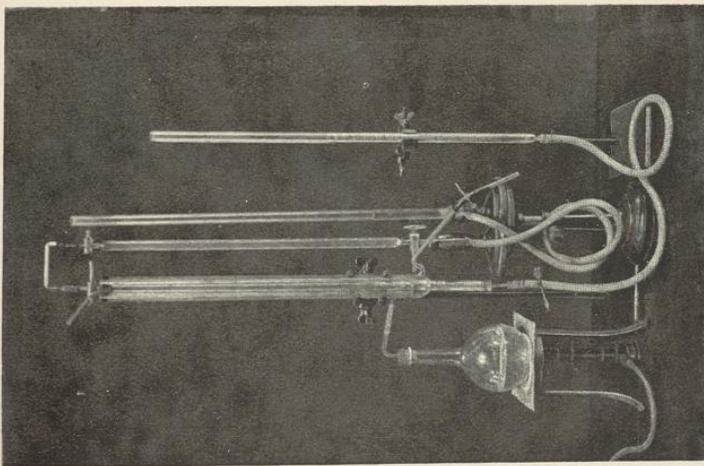


Fig. 5.





N11< 51977550 090

KIT-Bibliothek

