

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins**

**Wöhler, Lothar**

**1901**

III.Anhang

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

### 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 Meyer<sup>1)</sup> bei der Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Sauerstoff und verallgemeinernd auch für andere Reaktionen angenommen worden, von v. Meyerhoffer<sup>2)</sup> bei der Beschleunigung der Oxydation von Jodwasserstoff mit Bromsäure durch Eisensalze, nachdem schon vorher Kessler<sup>3)</sup> 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

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3060.

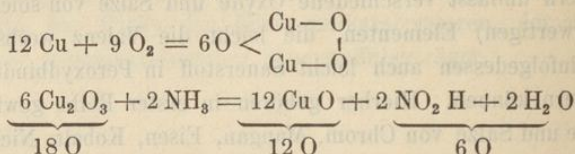
<sup>2)</sup> Z. f. phys. Chem. 2, 600.

<sup>3)</sup> 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.<sup>1)</sup> Berthelot<sup>2)</sup> 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.

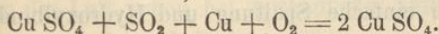
Im Deaconprozess wird Salzsäure durch Sauerstoff und Kupferchlorür oxydiert, das aus dem Chlorid in Gegenwart von Luft und Salzsäure bei lokaler schwacher Temperaturerhöhung entsteht, vielleicht um sofort in ein Superoxyd ver-

<sup>1)</sup> Traube, l. c. 395.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. Phys. [4] 1, 381.



wandelt zu werden, welches leicht Salzsäure zu oxydieren vermag; denn Traube<sup>1)</sup> 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'sche<sup>2)</sup> 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 Oxyde<sup>3)</sup> und ein Gemisch von Kupfer- und Eisenoxyd.<sup>4)</sup>

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.<sup>5)</sup> Bei der katalytischen Hydroperoxydzersetzung durch Eisenoxydul wird, wie durch Platin, nach Hoppe-Seyler<sup>6)</sup> der Sauerstoff zur Oxydation

<sup>1)</sup> l. c. 408.

<sup>2)</sup> Dinglers J. 242, 286.

<sup>3)</sup> Ostwald, cit. Programm S. 22.

<sup>4)</sup> F. Wöhler, Lieb. Ann, 81, 255.

<sup>5)</sup> Schönbein, J. pr. Chem. (1) 86, 98.

<sup>6)</sup> 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 Wilhelms<sup>1)</sup> 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 Weltzien<sup>2)</sup> 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. Manchot<sup>3)</sup> ist weiter gezeigt worden, dass bei der Schönbein'schen<sup>4)</sup> 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'schen<sup>5)</sup> Prozess der  $SO_3$ -Bildung durch die Oxyde des

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2479.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 133, 130.

<sup>3)</sup> Z. f. anorg. Chem. 27, 430.

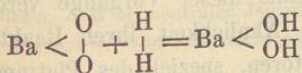
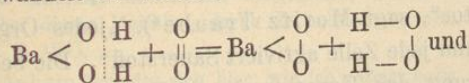
<sup>4)</sup> J. pr. Chem. (1) 75.

<sup>5)</sup> Lieb. Ann. 81, 255.



Kupfers<sup>1)</sup>, Chroms und besonders des Eisens erinnert, der dem Platinkontaktverfahren vielleicht einmal ernsthafte Konkurrenz machen wird, ferner an die Oxydation des Naphthalins mit Hilfe von Quecksilberoxyd nach dem Verfahren der Bad. Anilin- und Sodafabrik zur Indigodarstellung und an den ebenfalls wenigstens zum Teil auf Katalyse beruhenden Vorgang in den Auer-Glühstrümpfen, deren katalytisch hauptsächlich wirksames Prinzip, das Ceroxyd<sup>2)</sup>, sich nach Muthmann<sup>3)</sup> 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 Weissberg<sup>4)</sup> auf Zwischenbildung von Peroxyden zurück. Ebenso nimmt auch Berthelot<sup>5)</sup> bei den von ihm beobachteten Oxydationsbeschleunigungen durch die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle (Ba(OH)<sub>2</sub>) 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:



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

<sup>2)</sup> Killing, Bunte's Gasjournal 39, 697.

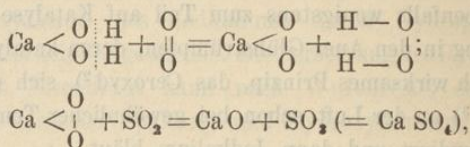
<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1832.

<sup>4)</sup> Ebenda 33, 1105.

<sup>5)</sup> 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:<sup>1)</sup>



und die Bildung eines wirklichen Peroxydes,  $\text{Di}_2 \text{O}_5$ , durch  
Erhitzen von basischem Didymnitrat an der Luft.<sup>2)</sup> Ebenso  
muss die Bildung von Bariumperoxyd durch Schmelzen von  
Bariumoxyd mit Kaliumchlorat<sup>3)</sup> 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 Traube<sup>4)</sup>, „jedes Organ ist ein  
solcher, und jede Zelle aktiviert Sauerstoff“. Die bedeutendste  
Bereicherung der Kenntnis dieser Vorgänge verdankt man  
Schönbein<sup>5)</sup>, der die Ähnlichkeit ihrer Reaktionen mit  
denen anderer Katalysatoren, speziell des Platinmohrs, dar-

<sup>1)</sup> F. Wöhler, Lieb. Ann. 81, 255.

<sup>2)</sup> Brauner, Wien. Monatsh. 3, 18.

<sup>3)</sup> Fowler u. Grant, Chem. Centralbl. 1890 I, 665.

<sup>4)</sup> l. c. 397.

<sup>5)</sup> J. pr. Chem. (1) 86, 83; 105, 198.



that<sup>1)</sup>, 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 sind<sup>2)</sup>.

Hieraus erklärt es sich, dass Blausäure<sup>3)</sup> und absoluter Alkohol<sup>4)</sup>, 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 Zersetzung<sup>5)</sup> der organischen Substanz stattfindet<sup>6)</sup>. Reduktionsmittel, welche zugleich eine unlösliche Verbindung an der Oberfläche erzeugen, wie Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, vernichten, wie beim Platin, ihre vergärende, katalysierende und aktivierende Fähigkeit völlig<sup>7)</sup>. Die Inaktivierung der Fermente durch Kochen (oder auch durch Alkalien) erstreckt sich aber nicht auf die Bläuung eines Gemisches von Hydro-

<sup>1)</sup> 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).

<sup>2)</sup> 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.)

<sup>3)</sup> Béchamp, J. B. 1882, 1132.

<sup>4)</sup> Dagegen s. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II 2, 579.

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

<sup>6)</sup> Bredig, anorg. Fermente S. 57.

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



peroxyd und Guajakttinktur oder saurer Jodkaliumstärke, ja sie kann sogar noch intensiver dadurch werden<sup>1)</sup>, grade wie beim Platinmohr (s. S. 33).

Dadurch wird die Ähnlichkeit der Oxydasen-Eigenschaften mit denen des Platins, dem Typus katalytischer Aktivierung, sehr gross<sup>2)</sup> und ihre Deutung, analog derjenigen des Platins, durch Zwischenbildung eines Superoxydes aus den gleichen Gründen sehr naheliegend<sup>3)</sup>. In der That ist diese Deutung denn auch bereits von Bach<sup>4)</sup> und Bodländer<sup>5)</sup> 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<sup>6)</sup>.

Das Wesen anderer katalytisch wirkender Stoffe wie Fluornatrium<sup>7)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Kahlbaum-Schaer: Chr. Fr. Schönbein II, 278 Anm.

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

<sup>3)</sup> 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.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 124, 951.

<sup>5)</sup> Langsame Verbrennung S. 483.

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

<sup>7)</sup> 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 Traube<sup>1)</sup>, ebenso Graham<sup>2)</sup>, Berthelot<sup>3)</sup>, Troost und Hautefeuille<sup>4)</sup> 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, Silbernitrat<sup>1)</sup>, Chlorsäure, Salpetersäure<sup>2)</sup>, Ferricyanwasserstoff, Schwefeldioxyd, Arsenigsäure, Jod<sup>3)</sup>, wie fast allgemein die Metalloide, zu ihren Wasserstoffverbindungen, Benzol zu hydrierten Benzolen<sup>4)</sup>, Acetylen<sup>5)</sup>, Blausäure zu Methylamin<sup>6)</sup>, Nitrobenzol, Indigo<sup>7)</sup> und Sauerstoff (zu Hydroperoxyd<sup>8)</sup>). An der Kathode bildet mit hinzugeleitetem Sauerstoff Palladium und Platin am meisten Hydroperoxyd, Silber und Gold weniger, Kohle gar nicht<sup>9)</sup>, 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 entweicht<sup>10)</sup>, die letzten Anteile Wasserstoff im Platinschwarz erst bei heller Gelbglut und auch dann nur sehr langsam abgegeben werden<sup>11)</sup>, und im Barometervakuum nur ein Fünftel fortgeht, das bei Atmosphärendruck wieder aufgenommen wird — Sauerstoff entweicht im Vakuum gar nicht —.

<sup>1)</sup> J. B. 65, 33; 56, 274.

<sup>2)</sup> Gladstone-Tribe, Ber. 12, 390 u. J. B. 1879, 183. — 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.

<sup>3)</sup> Z. f. phys. Chem. 13, 60.

<sup>4)</sup> Lunge u. Akmoff, Z. f. anorg. Chem. 24, 199.

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

<sup>6)</sup> Beilstein, Handb. d. org. Chem. I, 1410.

<sup>7)</sup> Dammer, Handb. d. anorg. Chem. III, 785.

<sup>8)</sup> Traube, l. c. 431 u. 506.

<sup>9)</sup> Magnus, Pogg. Ann. 104, 555.

<sup>10)</sup> Mond, Ramsay u. Shields, Z. f. phys. Chem. 19, 35.

<sup>11)</sup> 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 sein<sup>1)</sup> — und die kontinuierliche Absorption des Wasserstoffs ohne scharfe Übergänge der einzelnen Phasen,<sup>2)</sup> Bodländer<sup>3)</sup> nimmt dazu für das Platin die Fähigkeit an, die Molekel zu spalten,<sup>4)</sup> 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,<sup>5)</sup> 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.<sup>6)</sup>

Ostwald<sup>7)</sup> nimmt für die Metall ausfallende Wirkung des elektrolytischen Wasserstoffs an der Platinkathode einen

<sup>1)</sup> Graham, Lieb. Ann. Suppl. V, 62.

<sup>2)</sup> Hoitsema, Z. f. phys. Chem. 17, 1.

<sup>3)</sup> Über langs. Verbrg. S. 421.

<sup>4)</sup> 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.

<sup>5)</sup> Mond, Ramsay u. Shields, l. c.

<sup>6)</sup> Thoma, Z. f. phys. Chem. 3, 63.

<sup>7)</sup> 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 Nitrat<sup>1)</sup> und Salpetersäure, Jod, Chlor, Ferricyankalium, Nitrobenzol, reduziert organische Jodide und Bromide zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen, ungesättigte Karbonsäuren,<sup>2)</sup> Nitrophenol und Nitromethan,<sup>3)</sup> 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, Indigo<sup>4)</sup> und Benzol<sup>5)</sup> zu Phenol zu oxydieren, wobei C. Engler<sup>6)</sup> jeweils Zwischenbildung eines leicht reduzierbaren Peroxyds oder Peroxyhydrats annimmt.

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

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1396.

<sup>2)</sup> Smith, Z. f. phys. Chem. 25, 151 Anm.

<sup>3)</sup> Saytzeff, J. B. 72, 203 u. 279.

<sup>4)</sup> 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.

<sup>5)</sup> J. B. 83, 265 u. 1430.

<sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1104.

<sup>7)</sup> Traube, l. c. 450.

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



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

Rhodium,<sup>4)</sup> Silber,<sup>5)</sup> Kupfer,<sup>6)</sup> Nickel<sup>7)</sup> 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 Hautefeuille<sup>8)</sup>, und neuerdings Krakau<sup>9)</sup>, 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.

---

<sup>1)</sup> 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.

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

<sup>3)</sup> Z. f. phys. Chem. 28, 368.

<sup>4)</sup> Hoppe-Seyler, Ber. 16, 120.

<sup>5)</sup> Dammer, anorg. Chem. 2, 748, u. Graham, J. B. 66, 49.

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

<sup>7)</sup> J. B. 72, 203.

<sup>8)</sup> J. pr. Chem. (2) 9, 199.

<sup>9)</sup> Z. f. phys. Chem. 17, 704.



