

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

Wöhler, Lothar

1901

3. Aktivierung des Wasserstoffs durch Platin

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

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, 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.

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.

