

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

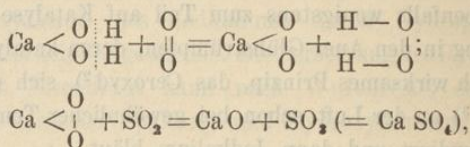
Wöhler, Lothar

1901

2. Fermente als pseudokatalytische Sauerstofferreger

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

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.