

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

Wöhler, Lothar

1901

I. Oxyde und Salze als pseudokatalytische Sauerstofferreger

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

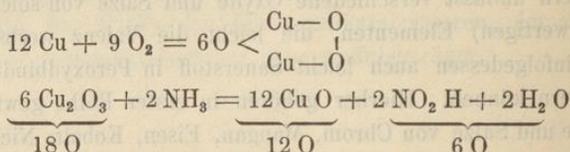
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3060.

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:



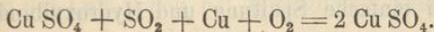
Kupfer in Ammonkarbonat aktiviert, wie ich fand, sehr stark den Sauerstoff zur Oxydation von Arsenigsäure. Es wurde für diesen Versuch in Wasserstoff reduziertes Kupfer mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ Arsenigsäure und mit einigen Kubikzentimetern Ammoniumkarbonatlösung übergossen. Nachdem das Gemisch zwei 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.

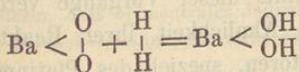
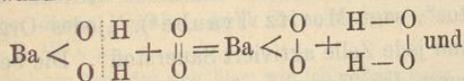
³⁾ Z. f. anorg. Chem. 27, 430.

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.

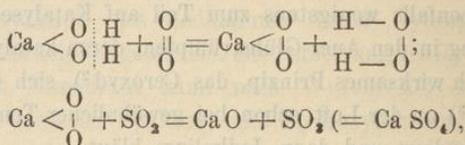
²⁾ Killing, Bunte's Gasjournal 39, 697.

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.