

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

Wöhler, Lothar

1901

7. Schlussbetrachtung

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

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.

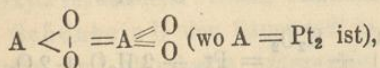
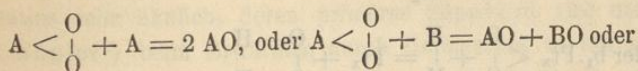
7. Schlussbetrachtungen.

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



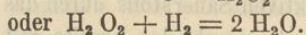
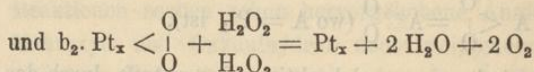
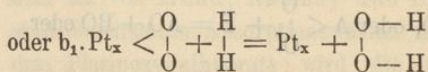
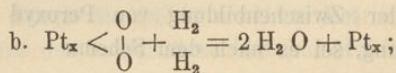
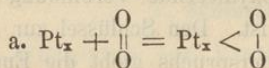
Dabei wird die Anlagerung solch aktiven Sauerstoffs durch das feinverteilte Metallmohr leichter als durch das bereits mit Sauerstoff beladene Oxydul vor sich gehen, sei es, dass die primäre Peroxydbildung infolge direkter Anlagerung von Sauerstoffmolekeln bei Oxydul nur schwer verläuft, oder

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.

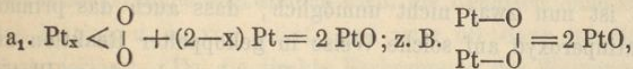
b. Die katalytischen Oxydationserscheinungen des Platins.

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 Verhältniß 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.

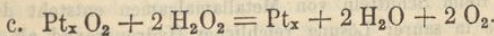
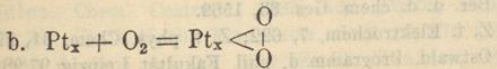
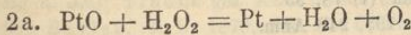
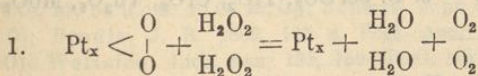
Aus der Gleichung a (s. S. 100) ersieht man weiter, dass auch Platinoxidul wie Mohr reagieren muss, wenn bei gleich feiner Verteilung seine Reduktion zu Platinmetall unter vorhandenen Umständen möglich ist, z. B. durch Wasserstoff und Kohlenoxyd bei der katalytischen Knallgasvereinigung, bei der auch

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 , Vd_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:

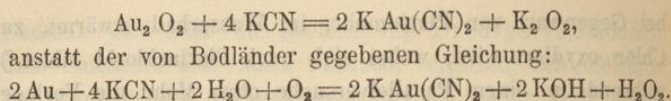
¹⁾ Die Oxydation der Salzsäure durch Peroxyde ist, entgegen der früheren Ansicht, wiederholt gezeigt worden (Brodie, J. B. 1862, 115), zuletzt von Nef (Lieb. Ann. 298, 285) am Benzoylacetylperoxyd und von Muthmann und Nagel (Z. f. anorg. Chem. 17, 75) an der Perpolybdänsäure.

²⁾ Lieb. Ann. 140, 209.

³⁾ Traube, l. c. 445, 533.

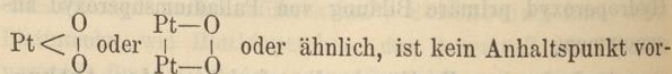
⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1105.

⁵⁾ Z. f. angew. Chem. 1896, 584.

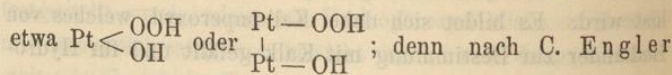


Die Oxydation des Goldes braucht natürlich nur ganz minimal zu sein. Bodländer giebt an, dass bei feiner Verteilung die Lösung viel schneller vor sich geht, weil begreiflicherweise dadurch die Oxydation sehr beschleunigt wird. Nach St. Claire-Deville u. Debray¹⁾ löst sich Platin ebenfalls in Cyankalium. 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-
tisansäure 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