

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins**

**Wöhler, Lothar**

**1901**

6. Über die Platinoxide

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

Caro'sche Säure reagiert auf Mohr bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich heftig unter starker Sauerstoffentwicklung. Nach wiederholter Einwirkung ohne Kühlung — im ganzen wurden 10 g Persulfat dazu gebraucht — zeigte sich eine teilweise Reduktion des Mohrs (VIII, s. S. 49) mit 1,6% Sauerstoff auf 0,75%.

Angew.: 0,3965g; H<sub>2</sub>O : 0,0058; CO<sub>2</sub> : 0,0041; Platin: 0,3836;  
Sauerstoff: 0,0030 = 0,75%.

Die Caro'sche Säure reagiert daher ähnlich wie Hydroperoxyd auf Mohr.

## 6. Über die Platinoxide.

Zur Beantwortung der Frage, welches der bekannten Platinoxide, Oxydul, Oxyd oder das zur Zeit der von E. v. Meyer angestellten Versuche noch unbekannt Tetroxyd am ehesten der Wirkungsweise des Platins bei der katalytischen Sauerstoffübertragung entspricht, war es nötig, Darstellung und Eigenschaften der Oxide kennen zu lernen, deren Litteratur merkwürdigerweise noch immer sehr dürftig ist, trotz des

nischen Präparates im Vakuum gewonnen. Der Rückstand mit 25–30% Hydroperoxyd wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des letzteren zur Gewinnung reinen Hydroperoxyds im Vakuum von 15 mm auf dem Wasserbade fraktioniert. Nachdem bis auf etwa 2 cm alles in die Vorlage überdestilliert war, wurde, vielleicht etwas zu schnell, der Atmosphärendruck wieder hergestellt, und im selben Augenblick erfolgte eine furchtbare Explosion. Der Fraktionskolben war völlig zerstäubt, die in Erinnerung an eine von Brühl (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2857) beobachtete Hydroperoxydexplosion als Schutz vorgestellte dicke Glasscheibe, und ebenso eine Fensterscheibe des Arbeitsraumes, ganz zertrümmert. Der explodierende Körper, der bei 100° im Vakuum, nicht aber bei 1 Atmosphäre Druck beständig zu sein scheint, ist jedoch nicht das konzentrierte Hydroperoxyd, wie das auch schon Brühl vermutete, denn der vorgelegte Saugkolben mit dem Destillat war unversehrt, sondern die Substanz, die nicht flüchtig im Fraktionskolben zurückgeblieben, und vielleicht aus Äther und dem konzentrierten Hydroperoxyd entstanden war.



hohen Interesses, das besonders das Oxydul wegen seiner Beziehungen zum Platinmohr fordert. So ist vom Platinoxydul nicht einmal eine richtige Analyse vorhanden — Ramsay, Mond und Shields geben nur an, dass sie aus unaufgeklärten Gründen viel zu hohe Zahlen fanden — während das von Jörgensen entdeckte Tetroxyd  $Pt_3 O_4$ , wie vorausgeschickt sei, sich als ein Gemisch von Platin und Platindioxyd erwies, weitere Oxyde,  $Pt_5 O_{11}$ ,  $11 H_2O$ ,  $Pt_3 O_4 \cdot 9 H_2O$ ,  $PtO_2 \cdot 3 H_2O$ , von Prost hergestellt, als durch basisches Nitrat verunreinigtes Dioxyd.

#### a. Platinoxhydrat und Platindioxyd.

Bei dem Versuch, aus Platinnitrat in salpetersaurer Lösung, ähnlich dem Blei-, Mangan-<sup>1)</sup> und Palladiumdioxyd<sup>2)</sup>, das Platindioxyd durch Elektrolyse als anodischen Niederschlag zu erhalten, entstanden nach dreistündiger Elektrolyse (0,1 Amp. und 4 Volt) geringe Mengen eines ockergelben Beschlags an der Platinanode (10 □cm), die aus einem kammförmig aufgeschlitzten Platinblech bestand, während sich zu gleicher Zeit metallisches Platin kathodisch niederschlug. Der anodische Beschlag löste sich leicht in Salzsäure und Schwefligsäure, nicht in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure, reagierte, auch nach dem Auskochen mit Wasser, auf Lackmus sauer und wurde beim Trocknen braun. Bei der Anwendung einer Thonzelle als Diaphragma trat dieselbe Erscheinung ein, zugleich aber fand sich fast das gesamte Platin als derselbe gelbe Niederschlag am Boden der Zelle mit den gleichen Eigenschaften vor, die im Verein mit den Analysen ihn als basisches Nitrat erkennen liessen. Da dies nitrat-haltige Oxyhydrat auch an der Kathode, wenn das Platinnitrat sich dort befand, entstand, nicht aber mehr an der

<sup>1)</sup> Wernicke, J. B. 70, 299.

<sup>2)</sup> Fr. Wöhler, Lieb. Ann. 146, 376; 174, 60.



Anode, so glaube ich, dass es durch einfache Hydrolyse des Nitrats infolge elektrolytischer Zersetzung der Salpetersäure entstanden ist.<sup>1)</sup> Beim Glühen des Niederschlages wurde die Salpetersäure mit dem Wasser ausgetrieben und konnte dann nachgewiesen werden. Der Glühverlust betrug daher stets viel mehr als reinem Platindioxydhydrat entspricht und war wechselnd, der Wassergehalt, in welchem allerdings ein Teil der Salpetersäure vorhanden war, entsprach, in lufttrockener Substanz 3 Molekeln, nach dem Trocknen bei 100° nur 2 Molekeln. Nur als Beleg für die wechselnde Beschaffenheit seien die Analysen angeführt. Sie wurden durch Glühen in Kohlendioxyd mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr ausgeführt.

	1 a	1 b	2 a	2 b	2 c	2 d
					b. 100° getrockn.	
Wasser:	18,9	18,6	17,2	18,4	10,8	11,2
Glühverlust: (ohne Wasser)	15,7	15,6	18,8	17,1	18,1	19,0

Platinoxydhydrat ( $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ) enthält 13,77%  $\text{H}_2\text{O}$  und 14,13%  $\text{O}_2$  (auf  $\text{PtO}_2$  berechnet).

Die Fällung des Oxydhydrats aus Platinchlorid und Natron giebt nach Rosenheim<sup>2)</sup> schlechte Ausbeuten, die andern Methoden sind noch weniger gut als diese. Prost<sup>3)</sup> hat nun gefunden, dass beim Verdünnen einer Platinnitratlösung<sup>4)</sup> mit Wasser ein Dioxyd von der Formel  $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ausfällt, was zweifellos die einfachste Art der Herstellung des Dioxydhydrates sein würde, da das Platinnitrat käuflich ist und zugleich das reinste Präparat liefern würde. Er hat

<sup>1)</sup> Silbernitrat giebt allerdings bei der Elektrolyse eine Verbindung von Silberperoxyd und -nitrat (Chem. Centralbl. 96 II, 14 u. 99 f., 16)

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2397.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 46, 156.

<sup>4)</sup> Platinchlorid, mit konz. Salpetersäure mehrmals zur Trockne gedampft, löst sich in Wasser klar auf und fällt auch beim Kochen weder in saurer noch neutraler Lösung als Hydrat aus.



ferner gefunden, dass beim weiteren Verdünnen des Filtrates mit Wasser das Oxyd  $Pt_3O_4 \cdot 9H_2O$  sich bildet, beim Kochen dagegen  $Pt_3O_{11} \cdot 11H_2O$ . Ich habe niemals auf diese Weise ein reines Oxyd erhalten können, stets war dasselbe mit basischem Nitrat verunreinigt und analog den obigen durch elektrolytische Zersetzung der hinzugefügten Salpetersäure erhaltenen Niederschlägen zusammengesetzt.

Die Analyse wurde von Prost gleichfalls durch Bestimmung des Wassers und des Glührückstandes ausgeführt, so dass der verschiedene Sauerstoffgehalt auf den wechselnden Glühverlust der nicht einheitlichen Substanz zurückzuführen ist. So erhielt ich bei Zersetzung einer konz. klaren Nitratlösung mit wenig Wasser eine Fällung selbst mit 19% und 18% Glühverlust, auf Trockensubstanz bezogen (s. Anal. 1 u. 2 der folgenden Tabelle). Beim Glühen der Proben 3 u. 4 wurde der Nitratgehalt auch durch Gewichtszunahme — circa 2–3% — eines vorgelegten Kaliapparates nachgewiesen, die dann mit dem Wasser abgezogen wurden vom Glühverlust. Da ein Teil der Stickoxyde, wie nachgewiesen wurde, mit dem kondensierten Wasser im Chlorcalciumrohr bleibt, so können diese Bestimmungen nicht zur Berechnung dienen, nicht einmal völlig konstante Zahlen geben und haben nur qualitativen Wert. Das Oxydhydrat 3 der Tabelle wurde in sehr verdünnter Lösung (2%) durch schwaches Erwärmen gefällt. Salpetersäure wurde deutlich (bei 3a u. b) auch im Chlorcalciumrohr nachgewiesen. Durch Auskochen des Niederschlages mit Salpetersäure ist das basische Nitrat nicht herauszulösen (3c); denn sowohl im Kaliapparat wie im Chlorcalciumrohr war danach noch Salpetersäure vorhanden. Selbst bei der Fällung des Oxydhydrats mit Soda (4a u. b) ist das Mitreissen basischen Nitrats unvermeidlich, nach dem Glühverlust zu urteilen sogar stärker wie in saurer Lösung, und es lässt sich auch durch Auskochen mit Soda nur sehr langsam davon befreien.



Platinoxidhydrat Nr. 1.	2a.	2b.	3a.	3b.
	bei 100° getrockn.		über H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> getrockn.	
Wassergehalt . . . . .	17,7;	11,45;	11,4;	13,9; 14,0;
trockn. Glühverlust . . . . .	19,0;	19,1;	18,2;	14,8; 14,0;
	Nr. 3c.	4a.	4b.	
Wassergehalt . . . . .	17,9;	19,1;	13,0 %.	
trockn. Glühverlust . . . . .	13,9;	15,9;	16,1 %.	

Frei von Nitrat liess sich das aus zwei-prozentiger wässriger Nitratlösung durch Erwärmen gefällte Platinoxidhydrat nur durch längeres Auskochen mit verdünntem Natron erhalten:

Angew.: 0,3938 g; H<sub>2</sub>O: 0,7170 = 18,21 %; Glührückstand in Wasserstoff: 0,2780 g Platin; Sauerstoff: 0,0441 = 13,7 %.  
Berechnet für PtO<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O: 19,26 % Wasser;  
14,1 % Sauerstoff für PtO<sub>2</sub>.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wird das ocker-gelbe Hydrat immer dunkler und zerspringt nach dem Trocknen beim Abkühlen unter lebhaftem Knistern zu schwarzen Stückchen mit steinkohleartigem Glanz, die, fein zerrieben, ein braunes Pulver bilden und nur noch zwei Molekel Wasser enthalten, wie Analyse 2a, 2b u. 4b zeigt. Nach etwa achttägigem Trocknen über Schwefelsäure enthält das Hydrat ebenfalls nur noch zwei Molekel Wasser (3a u. 3b). Bei höherer Temperatur wird auch dies abgegeben, vollständig aber nur sehr schwer. Nach kurzem Erhitzen auf 180° hatte ein Dioxyd noch 10 %, nach 14-tägigem Erhitzen auf 250° noch 3,4 % H<sub>2</sub>O, eine andere Probe nach acht Tagen noch 4,6 %.

Beim Erhitzen des trockenen Platinnitrates direkt entsteht ebenfalls Platindioxyd. Im Bleibad wurde es dazu auf 380° erhitzt bis zu konstantem Gewicht, dann mit konz. Salpetersäure verschiedentlich ausgekocht, um die kleinen



Chloridmengen der Handelsware zu entfernen, und wieder bis zu konstantem Gewicht bei  $380^{\circ}$  getrocknet.

Angew.: 0,3281 g;  $H_2O$ : 0,0088 g = 2,7 %;

Platin: 0,2746 g; Sauerstoff: 0,0447 = 14,0 % (ber.: 14,1 %).

Das Dioxyd enthält also bei  $380^{\circ}$  noch 2,7 % Wasser und giebt, ebenso wie das Wasser, so auch den Sauerstoff vollständig nur sehr schwer ab, vorm Gebläse und im Wasserstoffströme vollkommen, in Luft oder Kohlendioxyd im Verbrennungsofen geblüht, nur teilweise. Darauf mögen auch die niedrigeren Glühverluste Prosts zurückzuführen sein, die ihn zur Aufstellung der Formeln  $Pt_3O_4$  und  $PtO_2$  veranlassten, während ich nach der Wasserbestimmung stets noch in Wasserstoff glühte und dabei, wegen des vorhandenen Nitrats, für den Sauerstoff nur grössere Zahlen als die dem Dioxyd entsprechenden erhielt.

Das Dioxyd ist in verdünnter und konzentrierter Salzsäure, in Salpetersäure, in Königswasser und in Schwefelsäure völlig unlöslich. Von Zinnchlorür in Salzsäure wie von Schwefligsäure wird es beim Erwärmen im Wasserbade zu Oxydul reduziert und dann langsam gelöst. Es oxydiert aber Jodwasserstoff, bläut daher saures Jodkalium, wird jedoch weder von Arsenigsäure (in der Hitze spurenweise), noch von Äther reduziert, von Hydroperoxyd nur schwach nach öfterem Kochen. Es löst sich darauf ein wenig in Salzsäure. Der Rückstand ist gegen Königswasser ganz indifferent. Zu Anfang ist bei der Einwirkung des Hydroperoxyds die Gasentwicklung äusserst schwach, erst allmählich und beim Erwärmen nimmt sie schnell zu, und das Oxyd enthält nach dem Trocknen in Kohlendioxyd anstatt 14 % nur noch 12,5 % Sauerstoff.<sup>1)</sup> Auf Knallgas wirkt es detonierend. Über sein

<sup>1)</sup> Ganz genau wie  $PtO_2$  verhält sich nach Gorgeu (Ber. d. d. chem. Ges. 23, Ref 379) das  $MnO_2$ . Es reagiert mit Hydroperoxyd in saurer Lösung nur schwach und wird nur schwer reduziert — nur etwa zu 4 % —, das Hydrat wirkt etwas stärker.



Verhalten gegen reinen und mit Kohlenoxyd gemischten Wasserstoff vergl. S. 74.

Das trockene Platinoxidhydrat löst sich nicht in Salpetersäure, leicht aber und vollständig in verdünnter heisser Salzsäure und in Schwefelsäure, das auf dem Wasserbade getrocknete dagegen auch in diesen nicht mehr vollkommen. Knallgas wird von dem Oxyd mit zwei Wassermolekeln zur Explosion gebracht, jenes mit drei Molekeln glüht und funkt nur darin.

#### b. Platintetroxyd.

Es wurde von Jörgensen<sup>1)</sup> dargestellt durch Erhitzen von Natriumplatinchlorid mit Soda bis eben zum Schmelzen, Ausziehen der Schmelze mit Wasser, dann Salpetersäure, schliesslich mit Königswasser, zur Entfernung des Platins, bis der Auszug nicht mehr gelb gefärbt ist, und nach dem Auswaschen mit Wasser bei 110° getrocknet. Der Sauerstoff, als Glühverlust durch Wägung des Platinrückstandes nach dem Glühen vor dem Gebläse bestimmt, entsprach in zwei Analysen der Formel  $Pt_3O_4$ .

Verfährt man nach diesen Angaben, so erhält man, nach dem Auszug mit Wasser und Salzsäure (Lösung von Oxydul) etwa ein Drittel des angewandten Platins als schwarzes Pulver, von dem wieder ein grosser Teil in Königswasser (metallisches Platin) löslich ist. Das vollständige Ausziehen des Platins und Platinoxyduls war mir nicht möglich, weil es vom Oxyd eingeschlossen ist. Wenn auch der Auszug mit Königswasser nicht mehr gelb gefärbt ist, so kann man trotzdem nach 25 weiteren Auskochungen mit Königswasser immer noch Platin im Filtrat nachweisen, indem man mit Salzsäure eindampft, mit Wasser aufnimmt, durch ein gehärtetes Filter dekantiert und Zinnchlorür hinzufügt. Die Färbung ist nach

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. (2) 16, 345; s. a. Berzelius J. B. 9, 111 u. Claus, J. pr. Chem. (1) 39, 90.



25 Auskochungen dann allerdings nicht mehr rot, aber noch deutlich gelb. Lässt man das Präparat an der Luft einige Tage stehen, so oxydiert sich das darin noch vorhandene metallische Platin und wird darauf wieder in Salzsäure wenig löslich. Durch die Analysen erwies sich der Rückstand als Dioxyd.

Platintetroxyd, No.:	1 a.	1 b.	2 a.	2 b.	3 a.	3 b.
Wassergehalt:	3,5;	2,2;	3,3;	—;	5,0;	5,2 %.
Sauerstoffgehalt:	(12,13);	13,75;	13,45;	13,52;	14,03;	(12,6) %.

in CO<sub>2</sub> geglüht

Wie Platindioxyd giebt das Präparat nur schwer sein Wasser ab, nach fünfstündigem Trocknen bei 120° enthielt das Oxyd noch ca. 5 % Wasser, als Tröpfchen beim Glühen sichtbar (Präparat 3), das von Jörgensen merkwürdigerweise gar nicht bestimmt wurde und mit als Glühverlust gerechnet worden sein muss. Nach 50-stündigem Trocknen enthielt es noch 2,2 % (Anal. 1 b). Der Sauerstoff geht, wie bei Platindioxyd, in Kohlendioxyd zur Wasserbestimmung geglüht, nur sehr schwer und unvollkommen fort (Anal. 1 a), und beim darauffolgenden Glühen im Wasserstoff, oder sehr heftig vor dem Gebläse, werden noch 1,6—2 % abgegeben, wie bei 1 b, 2 und 3 besonders festgestellt wurde. Bei Präparat 3 war 25mal, bei 1 und 2 nur 20mal mit Königswasser ausgezogen worden. Analyse 3 b verunglückte, bevor konstantes Gewicht vor dem Gebläse erreicht wurde.

3 a. Angew.: 0,3198 g; H<sub>2</sub>O : 0,0161 = 5,0 %;

Platinrückstand: 0,2611; Sauerstoff: 0,0426 = 14,03 %.

Berechnet für Pt O<sub>2</sub> : 14,1 % Sauerstoff, für Pt<sub>3</sub> O<sub>4</sub> : 9,87 %.

Die als Charakteristikum für Tetroxyd angegebene Unlöslichkeit in Säuren gilt, wie ich gezeigt habe, auch für das hoch erhitzte Dioxyd, und ebenso die Oxydation von Ameisensäure, Leuchtgas und Wasserstoff. Ferner gleicht das entstandene Oxyd dem Dioxyd in seiner Wirkung auf



Jodwasserstoff, Hydroperoxyd und Knallgas. Wenn das fast wasserfreie Platindioxyd weniger lebhaft reagiert auf Kohlenoxyd-Wasserstoff als das sog. Tetroxyd (vergl. die Affinitätskoeffizienten gegenüber Kohlenoxyd S. 75), so liegt das daran, dass das angewandte Dioxyd mehrere Wochen hindurch auf 380° erhitzt und, seiner Darstellung entsprechend, viel weniger fein verteilt war als das Tetroxyd. Ein von E. v. Meyer nur auf 170° erhitztes Dioxyd zeigte in der That einen fast völlig gleichen Koeffizienten wie das Tetroxyd (1,6 und 1,5).

Das nach der beschriebenen Methode erhaltene Präparat ist daher identisch mit Platindioxyd, die von Jörgensen angegebenen Analysen machen es wahrscheinlich, dass sein Präparat noch nicht frei von Platin, oder auch von Platinoxydul, war; denn auch dieses letztere wird nach dem Erhitzen auf 300° sehr schwer löslich in Salzsäure und ist auch dann in Königswasser nur unvollkommen löslich (s. S. 94).

#### c. Platinoxydul.

Die Herstellung des Oxydulhydrats geschah nach der sehr bequemen Methode von J. Thomsen,<sup>1)</sup> nach welcher das prächtig krystallisierende Kaliumplatinchlorür, von W. C. Heraeus in Hanau käuflich, mit der theoretischen Menge Natron bis zum Sieden erhitzt wird. Eine Analyse giebt Thomsen indessen nicht an, und Mond, Ramsay und Shields<sup>2)</sup> teilen mit, dass sie in dem bei 100° getrockneten Produkt mehr als die theoretische Menge Sauerstoff fanden. Meine Analysen bestätigen das. Das Oxydulhydrat wurde zur Wasserbestimmung in Kohlendioxyd und darauf folgend in Wasserstoff geglüht, weil dort die Reduktion schneller vor sich geht. Aus der Differenz von angewandtem

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. (2) 15, 294.

<sup>2)</sup> Z. f. phys. Chem. 25, 684.



Oxydulhydrat und dem Platinrückstand ergibt sich nach Abzug des bestimmten Wassers der Sauerstoff.

Platinoxydul Nr. 1a. 1b. 1c.  
 Getrocknet über  $\text{CaCl}_2$ ; a. d. Wasserbade;

Wassergehalt . . . . . 13,13; 11,46; 10,8 %;  
 Sauerstoffgehalt . . . . . 9,37; 10,74; 10,5 %;

Nr. 2a. 2b. 2c. 2d. 2e. 2f.  
 Getrocknet bei 180°; 250°; 250°; 280°; 380°;

5 Tage 8 Tage 8 Tage   
 Wassergehalt 5,63; 3,38; 3,27; 2,09; 1,8 ; 1,7 %;  
 Sauerstoffgehalt — ; — ; 8,85; 9,96; 11,34; 11,63 %;

Nr. 3a. 3b. 3c.  
 Getrocknet bei 105°; 165°;

Wassergehalt . . . . . 6,4 ; 3,94; 4,08 %;  
 Sauerstoffgehalt . . . . . 8,43; 8,41; 8,58 %;

Nr. 4a. 4b. 4c. 4d.  
 Getrocknet bei 100° i. Oelbade Wassbd. 180°

Wassergehalt . . . . . 7,38; 7,36; 10,22; 4,9 %;  
 Sauerstoffgehalt . . . . . 8,75; 8,78; 9,41; 8,07 %;

Nr. 5. 6.  
 Getrocknet bei 100°  
 im Wassbd. i. Oelbd.

Wassergehalt . . . . . 10,65; 7,58 %/  
 Sauerstoffgehalt . . . . . 8,4 ; 7,6 %/

Oxydulhydrat 1a wurde kurz im Exsiccator getrocknet, beim Erhitzen auf dem Wasserbade nahm der Sauerstoffgehalt zu (1b u. c). Wird auf höhere Temperatur längere Zeit erhitzt, so steigt der Sauerstoffgehalt andauernd, wie am Präparat 2 (e—f) zu ersehen ist. Die Sauerstoffaufnahme war von 280° an grösser als die Wasserabgabe, so dass sie auch direkt durch Gewichtszunahme konstatiert werden konnte. Das Hydratwasser wird nur sehr schwer abgegeben, so dass bei 380° noch  $1\frac{3}{4}\%$  vorhanden waren, nach vierstündigem Erhitzen auf 180° noch 5 % (4d). Probe 1 und 2 waren chlorhaltig, wie auch Mond, Ramsay und Shields an ihren



Präparaten konstatierten.<sup>4)</sup> Diese Verunreinigung liess sich bei den Präparaten 3—6 fast ganz beseitigen durch nachfolgendes Auskochen mit Soda.

Der bei den Präparaten gefundene Sauerstoff ist um 2—4% höher, als die Theorie (7,6%) erfordert. Um die Oxydation des Oxyduls durch den Sauerstoff der Luft zu vermeiden, wurde bei den Präparaten 3—6 die Fällung und das Auskochen mit Soda in Stickstoff vorgenommen, die übrigen Operationen, das Auswaschen und Trocknen, in Kohlendioxyd, und zwar alles in einer Volhard'schen Kugelvorgabe. Getrocknet wurde im Oelbade bei 105° (3a), und nachfolgend weiter bei 165° (3b u. c). Das Kohlendioxyd wurde in dem in Fig. 1, Tafel I abgebildeten Nordblad'schen Apparat entwickelt (aus geschmolzener Soda), weil sie dabei sicherer luftfrei zu erhalten ist als aus dem Kipp'schen Apparat. Präparat 4a u. b wurde grade so hergestellt, ebenso das mit 5 bezeichnete, das auf dem Wasserbade in Kohlendioxyd getrocknet war. Ein Teil von Präparat 4 wurde auf dem Wasserbade an der Luft getrocknet (4c). Der Sauerstoffgehalt dieser Probe 9,41% gegen 8,75% der Proben 4a u. b, zeigt den Einfluss des Luftsauerstoffs.

Wurde auch bei dieser Vorsicht weit weniger Sauerstoff gefunden — übereinstimmend 8,5% in drei Analysen bei Präparat 3, 8,75% in zwei Analysen von Probe 4 und 8,4% bei Versuch 5, so sind doch auch hier die Zahlen noch um 0,8—1,1% höher als die Theorie erfordert. Die Bildung von Nitrit aus dem Stickstoff des Waschgases konnte weder in der Soda- noch in der Natronabkochung mit Ferrosulfat wahrgenommen werden — m-Phenylendiamin gab erst nach mehreren Stunden eine lichte Bräunung — und da nur noch eine sehr geringe Spur Chlor vorhanden, und eine Oxydation durch hineindiffundierten Sauerstoff ausgeschlossen war, so

<sup>3)</sup> s. a. Liebig, Pogg. Ann. 17, 108.



musste an eine Absorption von Kohlendioxyd durch das Oxydul gedacht werden. In der That wurde auch durch Glühen des Oxydulhydrats 5 in Luft und Einleiten des Gases in Kalkwasser die Anwesenheit desselben konstatiert, und seine Menge in einem Teil der Probe 4, welcher in Kohlendioxyd vier Stunden auf  $180^{\circ}$  erhitzt war, in der Kalivorlage zu  $1\%$  bestimmt (4 d)<sup>1)</sup>.

Nach Abzug des gefundenen Kohlendioxyds ergibt sich für den Sauerstoff im Platinoxidulhydrat (4 d)  $8,07\%$ , bezogen auf wasserfreies Oxydul. Ein anderes in gleicher Weise bei Luftabschluss hergestelltes Präparat 6 ergab, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, nach Abzug der gefundenen Kohlensäure die von der Theorie verlangten Zahlen:

Angew.:  $0,7016$  g;  $\text{CO}_2$ :  $0,0101$ ; Platinrückstand:  $0,5901$ ;

$\text{H}_2\text{O}$ :  $0,0524 = 7,6\%$ ;  $\text{O}_2$ :  $0,0490 = 7,6\%$ .

Berechnet für  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ :  $7,87\%$   $\text{H}_2\text{O}$  und  $7,6\%$   $\text{O}_2$ .

Das schwarze Platinoxidulhydrat hat daher, genügend lange bei  $100^{\circ}$  getrocknet, die Formel

<sup>1)</sup> Die Frage, ob hier Karbonatbildung vorliegt oder nur Adsorption, wurde nicht untersucht, für ersteres spricht aber folgender Versuch. Oxydul 3, das für die Einwirkung auf Kohlenoxyd-Wasserstoff verwandt worden war, ergab bei einem nach der Art der S. 63 ff. beschriebenen Versuche trotz starker äusserer Kühlung der Gasbürette Fig. 5, Taf. II, mit Ammoniumnitratlösung ( $-5^{\circ}$  C.), und trotzdem das Gasgemisch in das Vacuum der Bürette zu dem Oxydul sehr langsam eintrat, so dass kein Glühen des Oxyduls stattfand, und die Einwirkung sehr allmählich und gleichmässig vor sich ging, nach 35 Minuten eine grössere Absorption für Wasserstoff als für Kohlenoxyd, nämlich  $\text{CO}_2 = 11,6$  ccm, Ctr. =  $26,5$  ccm, Koeff. =  $0,84$ , anstatt des erwarteten umgekehrten Verhältnisses. Das Oxydul brauste jedoch nach der Reaktion mit verdünnten Säuren auf. Es wurde daher mit Wasser mehrmals ausgekocht — die Filtrate hinterliessen beim Eindampfen keinen Rückstand — und gab danach, in Luft geglüht, viel Kohlendioxyd ab, das in vorgelegtem Kalkwasser einen starken Niederschlag erzeugte. Es ist hiernach wohl möglich, dass das Platinoxidulhydrat einen Teil des entstandenen Kohlendioxyds bei der niedrigen Temperatur zu dem ihm von der Darstellung her anhaftenden noch hinzu absorbiert hatte, und der Versuch ist daher in die Tabelle IV S. 59 nicht mit aufgenommen worden.



$\text{Pt}(\text{OH})_2$ , bei gewöhnlicher Temperatur scheint das Hydrat zwei Molekel Wasser zu haben; nach Analyse 1a: 13,13%; berechnet: 14,6%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das Hydrat löst sich in Schwefligsäure zu rotbrauner Flüssigkeit, wobei ein kleiner Teil zu metallischem Platin reduziert wird, ebenso in Halogenwasserstoffsäuren, und auch diese werden beim Kochen oxydiert — Jodwasserstoff schon in der Kälte — so dass sich gelbes Platinchlorid und Bromid aus dem braunen Chlorür und Bromür bildet, während das reduzierte Platin unlöslich bleibt. Oxydulhydrat ist in feuchtem Zustande schwer löslich in Schwefelsäure, bei 100° getrocknet nur spurenweis darin löslich, unlöslich in Salpetersäure, auch in konzentrierter. Das wasserfreie Platinoxidul löst sich nur nach längerem Kochen ein wenig in Salzsäure, in Königswasser ebenfalls nur schwer.

Das Oxydulhydrat giebt seinen Sauerstoff sehr leicht ab. Knallgas wird äusserst heftig zur Explosion gebracht. Durch Alkohol und Äther wird beim Kochen das Oxydul reduziert, ebenso durch Oxalsäure und Stärke. Guajak tinktur und Diphenylamin wird gebläut, Arsenigsäure zu Arsensäure oxydiert, wobei sich Platinarseniat bildet.

Ammoniak aber wird nicht oxydiert von Oxydul, es wird kein Stickstoff damit entwickelt.  $\frac{1}{100}$  N-Jodlösung wird von Oxydul aufgenommen (von Platindioxyd, wie zu erwarten war, nicht). Auch von Ozon wird das Oxydul beim Darüberleiten oxydiert, der Sauerstoffgehalt nimmt zu. Ein Platinoxidulhydrat mit 9,78% trockenem Glühverlust hatte nach Verbrauch von etwa 15 Liter ozonisiertem Sauerstoff um 2,2% mehr, das tiefschwarze Oxydul war an der Oberfläche braun geworden, wie von Oxyd bedeckt:<sup>1)</sup>

Angew.: 0,3394 g;  $\text{H}_2\text{O}$ : 0,0295; Glührückstand: 0,2728; Sauerstoff: 0,0371 = 11,97% (vorher 9,78%).

<sup>1)</sup> Palladiumoxydul wird von Ozon ebenfalls in Oxyd verwandelt (Fehling's Handwörterbuch IV, 1110).



Dagegen übt Sauerstoff unter 100 Atm. Druck keinen besonders merklich oxydierenden Einfluss innerhalb einiger Stunden aus (Analyse a) und nur wenig, wenn die Temperatur für kurze Zeit auf 150° erhöht wird (Analyse b).

a. Angew.: 0,3033; H<sub>2</sub>O: 0,0296; Platin: 0,2465; Sauerstoff: 0,0272 = 9,94% (vorher 9,78%).

b. Angew.: 0,2834; H<sub>2</sub>O: 0,0192; Platin: 0,2363; Sauerstoff: 0,0279; = 10,6% (vorher 9,78%).

Der Versuch wurde in einem heizbaren Autoklaven (von Dr. A. Pfungst in Frankfurt) ausgeführt, den ich durch ein konisch eingefügtes Messingrohr mittels Verschraubung mit dem Entbindungskonus eines frisch gefüllten Sauerstoffzylinders verbunden hatte, wie das Fig. 6 auf Tafel II zeigt. Man erhält dabei 100 Atm. Druck im Autoklaven, der durch Abschluss der Verbindung mit dem Sauerstoffzylinder mittels Schraube a und Erhitzen des Autoklaven in dem kupfernen Ölbad auf das Doppelte gesteigert werden kann. Dabei muss aber die Ventilschraube a ideal schliessen, was bei dem hohen Druck und bei etwa 200° freilich schwierig ist. Indessen konnte ich doch bei 150° eine Stunde lang den Druck auf 107 Atm. halten.

Hydroperoxyd wird von Platinoxydulhydrat lebhaft zersetzt, obwohl viel weniger heftig wie durch Platinmohr, in der Kälte (Eiswasserkühlung) indessen in seiner Zusammensetzung und seiner Reaktion gegen Jodwasserstoff und Salzsäure nicht sehr merklich verändert. Auch wird das Hydroperoxyd nicht völlig verbraucht, da es nach 20 Stunden noch Titanschwefelsäure färbte.

1 a. Platinoxydulhydrat 4d (s. S. 91) mit 8,07% Sauerstoff wurde mit alkalischem zweiprozentigem Hydroperoxyd mehrmals versetzt und, nach Beendigung der Reaktion und Trocknen im CO<sub>2</sub>-gefüllten und evakuierten Exsiccator, analysiert.



Angew.: 0,3282 g; CO<sub>2</sub>: 0,0066; H<sub>2</sub>O: 0,0283; Platin: 0,2718; Sauerstoff: 0,0215 = 7,33%.

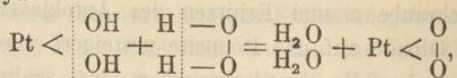
1 b. Zur Vermeidung des Kohlendioxydgehalts wurde Oxydulhydrat bei Luftzutritt hergestellt, sehr lange und sorgfältig mit Soda und Wasser ausgekocht und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Angew.: 0,4179 g; H<sub>2</sub>O: 0,0536 = 12,83%; Platin: 0,3263; Sauerstoff: 0,0380 = 10,43%.

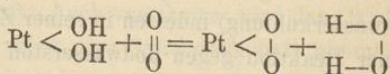
Dieses Oxydulhydrat wurde dann mit schwefelsaurer eisgekühlter zweiprozentiger Hydroperoxydlösung versetzt, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Angew.: 0,4595 g; H<sub>2</sub>O: 0,0503; Platin: 0,3610; Sauerstoff: 0,0482 = 10,49%.

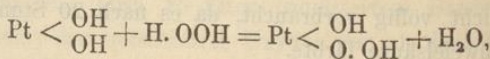
Wahrscheinlich bildet sich bei dieser scheinbar rein katalytischen Zersetzung aus wenig Oxydulhydrat langsam ein Peroxyd:



das nunmehr lebhaft das Hydroperoxyd zersetzt, wie Mohr (s. S. 80). Vielleicht oxydiert auch der im Gleichgewicht vorhandene molekulare Sauerstoff aus dem Hydroperoxyd das Oxydulhydrat, wie er Na OH oder Ba  $\begin{array}{|c|} \hline \text{OH} \\ \hline \text{OH} \end{array}$  oxydiert (s. S. 119).



oder auch



so dass nunmehr die kleine Menge Platinperoxyd oder -peroxyhydrat das Hydroperoxyd oxydieren kann.

Wird dagegen das Oxydulhydrat mit der alkalischen (2 a) oder sauren (2 b und c) Hydroperoxydlösung gekocht, so wird es vollkommen reduziert, so dass es auf saure Jodkalium-



stärke gar nicht mehr reagiert. Das Hydroperoxyd wird dabei quantitativ zersetzt. Bei der Einwirkung auf eine 30%ige Lösung tritt so heftige Erwärmung ein, dass auch ohne Erhitzen die gleiche Erscheinung eintritt. Das oben erwähnte Oxydulhydrat mit 9,78% Glühverlust ergab nach der Behandlung folgende Resultate.

2 a. Angew.: 0,3652 g; H<sub>2</sub>O: 0,0054; Platin: 0,3597;  
Sauerstoff: 0,0001 = 0%.

2 b. Angew.: 0,3505 g; H<sub>2</sub>O: 0,0022; Platin: 0,3470;  
Sauerstoff: 0,0013 = 0,37%.

2 c. Angew.: 0,4065 g; H<sub>2</sub>O: 0,0032; Platin: 0,4030;  
Sauerstoff: 0,0003 = 0%.

An der Luft wird von solchem Platin leicht Sauerstoff wieder aufgenommen, was sich durch die Reaktion gegen Jodkaliumstärke erkennen lässt.

Durch die angegebenen Untersuchungen der Platinoxide wurde festgestellt:

1. Von Platinsauerstoffverbindungen sind mit Sicherheit nur zwei bekannt, das Platinoxyd und das Platinoxydul.
2. Von diesen beiden Oxydationsstufen hat allein das Oxydul Aussehen und Eigenschaften der Sauerstoffverbindung des an der Luft oxydierten Platinmohrs, und zwar mehr wieder das Oxydulhydrat als das Oxydul.<sup>1)</sup>

Platinoxydulhydrat und Mohroxid sind leicht löslich in Salzsäure und Schwefligsäure, spurenweise in Schwefelsäure, unlöslich in Salpetersäure, beide nehmen bei längerem Erhitzen auf 100—400° Sauerstoff auf, oxydieren die gleichen organischen Substanzen, wie Guajak tinktur, Alkohol, Oxal-

<sup>1)</sup> Dass die niedere Oxydationsstufe, Platinoxydul, lebhafter oxydiert als die höhere, das Platindioxyd, ist häufiger zu beobachten, z. B. am Kupferoxydul (Luther, Z. f. phys. Chem. 36, 393 u. Forcrand, Ref. Chem. Centralbl. 98 II, 957).



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