

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins**

**Wöhler, Lothar**

**1901**

4. Einwirkung von Platin und Sauerstoff auf ein Gemisch von Kohlenoxyd  
und Wasserstoff

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

diumwasserstoffs auf Luftsauerstoff — Jodkaliumbläuung, Indigoentfärbung, Kohlenoxydoxydation — ein Zwischenoxyd als Ursache haben, das, so lange Wasserstoff vorhanden ist, unter Mitwirkung von primärem Hydroperoxyd sich bilden kann.

Feine Rhodiumteilchen<sup>1)</sup> werden, an der Luft erhitzt, schwarz unter Gewichtszunahme, ohne konstant zu werden, in Wasserstoff wieder grau unter Gewichtsabnahme. Ruthenium<sup>2)</sup> wird beim schwachen Glühen zu  $Ru_2O_3$ , oxydiert sich aber noch weiter und verflüchtigt sich schliesslich. Osmium verflüchtigt sich im Sauerstoff schon unter  $170^\circ$ . Auch Iridium geht im Sauerstoff bei verhältnismässig niedriger Temperatur fort, oxydiert sich aber schon lange vorher, schon bei schwachem Erhitzen unter  $IrO_2$ -Bildung.

Hiernach wäre es sogar zu verwundern, wenn allein Platin nicht oxydierbar sein sollte, wie verschiedentlich<sup>3)</sup> bisher angenommen wurde. Die Bedeutung ihrer Oxydierbarkeit aber für ihre aktivierende Fähigkeit zeigt sich bei diesen Metallen darin, dass die Reihenfolge ihrer Oxydierbarkeit die gleiche ist wie diejenige ihrer Fähigkeit, Wasserstoff zu verbrennen, nämlich: 1. Osmium, 2. Palladium, 3. Platin, 4. Gold und 5. Iridium.<sup>4)</sup>

#### 4. Einwirkung von Platin und Sauerstoff auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Angesichts aller dieser Thatsachen muss die Annahme einer chemischen Verbindung des Sauerstoffs im Mohrplatin

<sup>1)</sup> R. W. Hall, J. Amer. chem. soc. 22, 494.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1899 I, 520.

<sup>3)</sup> St. Claire-Deville u. Debray, J. B., 78, 123; Wilm, Ref. Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2226.

<sup>4)</sup> Am. chem. J. 16, 163, Ref. Ber. d. d. chem. Ges. 27, 462; s. a. Dammer, anorg. Chem. I, 412.



nummehr als erwiesen gelten. De la Rive stellte dazu die Theorie auf, dass diese Sauerstoffverbindung durch ihr Werden und Vergehen das wirkende Prinzip der Sauerstoffaktivierung im Mohr sei. Den naheliegenden Gedanken, die bekannten Oxyde des Platins in ihrer Wirksamkeit mit dem Platinmohr zu vergleichen, um dadurch die Richtigkeit dieser Anschauung zu prüfen, verwirklichte vor einer Reihe von Jahren E. von Meyer.<sup>1)</sup> Er liess ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Sauerstoff in Gegenwart von Platin einwirken und bestimmte darauf das Verhältnis des umgewandelten Kohlenoxyds zum verbrannten Wasserstoff — v. Meyer nennt es den Affinitätskoeffizienten (Wasserstoff = 1) —. Der gleiche Koeffizient wurde alsdann für Platinoxydul, Platinoxyd und Platinoxydhydrat bestimmt, derart, dass der gasförmige Sauerstoff durch den chemisch gebundenen dieser Oxyde ersetzt wurde. Dabei ward nun gefunden, dass von Platinmohr weit mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff oxydiert wird. Die gefundenen Affinitätskoeffizienten schwanken zwar, infolge stetig veränderten Verhältnisses der Gasmischung und der Einwirkungszeiten sehr stark, zwischen 3 und 10, sind aber sämtlich ungleich höher als die bei Anwendung der Oxyde gefundenen, die sich zwischen 0,6 und 1,2 bewegen, so dass zu schliessen wäre, dass der chemisch gebundene Platinsauerstoff ganz anders wirkt als der freie, durch Platin aktiv gewordene Sauerstoff, woraus dann v. Meyer folgerichtig weiter schliesst, dass die de la Rive'sche Theorie unzulässig sei.

Es sollen nun keineswegs die Ergebnisse der sehr umsichtig angestellten Versuche angezweifelt werden, sie konnten im Gegenteil in einigen wenigen Fällen, in denen unter ähnlichen Bedingungen von mir gearbeitet wurde, bestätigt

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. (2) 14, 127.



Tab. I. Versuche mit Platinmohr nach E. von Meyer.<sup>1)</sup>

	1 a.	1 b.	2 a.	2 b.	3.	4 a.	4 b.	4 c.	5 a.	5 b.	5 c.	6 a.	6 b.	7 a.	7 b.	8 a.	8 b.	9.
H <sub>2</sub>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CO	26	48	44	43	43	43	43	43	52	27	48	44	48	23	23	30	30	43
O <sub>2</sub>	38	69	50	128	28	22	22	22	27	27	12°	85°	5°	100°	7°	90°	90°	26
T	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 St. bei 70° u. 16 " " 90.
t	30'	28'	120'	100'	220'	360'	240'	1440'	1020'	1440'	—	75'	8'	1440'	70'	270'	50'	14,8
Chr.	11,7	10,6	16,4	14,1	21,8	16,4	14,4	14,7	18,8	16	18,4	13	10,4	18,6	13,1	10,7	13,2	14,8
Koeff.	3,84	3,08	6,3	4,2	6,1	7,06	9,4	9,4	7,4	11,54	13,4	7,6	3,8	7,7	3,1	9,9	7,8	6,7

Tab. II. Versuche mit Platinmohr nach L. Wöhler.<sup>2)</sup>

	1 a.	1 b.	1 c.	1 d.	2 a.	2 b.	2 c.	3 a.	3 b.	4 a.	4 b.	4 c.	4 d.	5 a.	5 b.	5 c.	5 d.	6 a.	6 b.	6 c.	6 d.	6 e.	6 f.	
T	35'	35'	35'	1'	10'	35'	35'	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	100°	15°	15°	
t	14,8	10,8	13,2	15,1	25,6	13,6	14,4	8,5	4,5	10,8	12,1	2,3	10,5	1,54	7,2	8,0	12,0	7,5	6,1	—	0	0	1,8	3,2
CO <sub>2</sub>	21	14,2	17,3	19,4	27	42,3	43	17,2	10,8	16,1	23,5	5,1	27,3	20,1	16	15,6	15,7	11,4	39,4	7,7	6,0	0	0	2,6
Chr.	1,7	1,9	1,95	2,0	2,9	0,58	0,61	1,03	1,2	1,6	1,1	0,92	0,72	0,13	0,9	1,07	0,91	0,33	2,0	—	—	—	—	0,73
Koeff.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,2

Tab. III. Versuche mit Platinoxyden nach E. von Meyer.

	PtO		PtO <sub>2</sub>		Pt(OH) <sub>2</sub>		PtO(OH) <sub>2</sub>	
	10 a.	10 b.	11 a.	11 b.	12.	13 a.	13 b.	13 c.
H <sub>2</sub>	100	100	100	100	100	100	100	100
CO	146	65,2	132	132	90	90	90	90
t	15'	50'	1'	240'	120'	960'	720'	720'
Chr.	8,2	14,6	16,7	23	11,9	30,78	24,6	24,6
Koeff.	0,82	0,69	0,61	1,5	1,14	1,19	0,97	0,97

<sup>1)</sup> In den Tabellen I u. III bedeutet  $\frac{H_2}{CO}$  das Verhältnis des Gasmischtes; in II u. IV ist  $\frac{CO}{CO}$  stets fast gleich  $\frac{40}{40}$  ccm,  $O_2 = 20$  ccm. T ist die Temperatur, t die Einwirkungszeit; Chr. ist die Kontraktion nach der Einwirkung, bei II u. IV ebenso wie das bestimmte Kohlendioxyd in Kubikzentimetern gemessen. Koeff. ist der Affinitätskoeffizient des Kohlenoxyds (Wasserstoff = 1).

Tab. IV. Versuche mit Platinoxyden nach L. Wöhler.

	Platinoxydul.			Platindioxyd.		
	1.	2.	3 a.	3 b.	4 a.	4 b.
CO <sub>2</sub>	19,7	22	15,3	12,4	26,8	23,6
t	35'	8'	—	—	42 St.	24 St.
Chr.	31,4	47	16,9	15,8	26,7	20,8
Koeff.	1,4	0,9	2,5	2,0	3,04	4,92



werden. Es wurde indessen beobachtet, wie das auch schon E. v. Meyer festgestellt hat (Tab. I, 6—8), dass durch Erhöhung der Temperatur die Affinitätskoeffizienten bedeutend niedriger werden (Tab. II, 4 a—e u. 5 d), was mit dem früheren Befund E. v. Meyers<sup>1)</sup> übereinstimmt, wonach der Affinitätskoeffizient bei der Verpuffung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff durch den Funken, also bei viel höherer Temperatur, zwischen 0,3 und 0,8 liegt. Zieht man dazu in Betracht, dass auch durch Verdünnung des Gasgemisches mit indifferenten Gasen (Kohlendioxyd und Stickstoff), was natürlich Erniedrigung der Reaktionstemperatur zur Folge hat, nach v. Meyer die Reaktion sich verlangsamt und der Coëffizient steigt (Tab. I 4c u. 5b), und dass die Reaktion mit Platinmohr langsam und allmählich, die mit den Oxyden, besonders Oxydul, sehr energisch, also bei viel höherer Temperatur verlief,<sup>2)</sup> so liegt der Gedanke nahe, dass die abnorm grosse Verschiedenheit in der Absorption des Kohlenoxyds und Wasserstoffs durch die verschieden hohe Reaktionstemperatur verursacht wurde; denn es wurde festgestellt, dass mit Erhöhung der Temperatur die Menge des verbrannten Wasserstoffs wächst, die des Kohlenoxyds abnimmt. Der Grund aber für die heftigere Reaktion und die damit verbundene Temperaturerhöhung bei den Oxyden gegenüber Mohr ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass letzteres in mit Steinkohle, Koaks und Zuckerkohle stark verdünnten zusammengebackenen scharf ausgeglühten Kugeln, also sehr wenig aktiv, angewandt wurde, während die Oxyde als reine und fein verteilte Substanzen Verwendung fanden.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. (2) 10, 300.

<sup>2)</sup> J. pr. Chem. (2) 14, 131.

<sup>1)</sup> Dass in der Wirkung der verschieden fein verteilten Aggregatformen des Platins ein grosser Unterschied besteht, wurde im Vorhergehenden gezeigt und konnte bei E. v. Meyer's Arbeiten noch nicht Berücksichtigung finden.

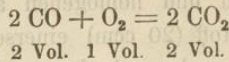


Bei einer Wiederholung dieser Untersuchungen wurden daher vor allem stets gleiche Mengen (80 ccm) desselben Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches (1:1) während derselben Reaktionszeit (35 Minuten) der Einwirkung gleicher Mengen eines feingepulverten und homogenen aktiven Platinmohrs (0,35 g) mit Sauerstoff (20 ccm) einerseits, entsprechenden Mengen Platinoxydul- und -oxydpulvers andererseits ausgesetzt. Die Menge angewandten Sauerstoffs war so berechnet, dass sie für jedes von beiden Gasen, Wasserstoff und Kohlenoxyd, allein grade hinreichend gewesen wäre, so dass eine Mehrabsorption des einen oder andern direkt die grössere Affinität zeigte. Die Festsetzung des Affinitätskoeffizienten geschah durch Absorptionsbestimmung des Kohlendioxyds in dem Gasrückstand mit Kalilauge. Es sei dem Folgenden vorausgeschickt, dass unter diesen veränderten vergleichbaren Verhältnissen so grosse Unterschiede in der Wirkung des Platinmohrs und derjenigen von Platinoxyden, wie die früher angegebenen, nicht bestehen, dass im Gegenteil Platinoxydul sogar ziemlich gut in seiner Wirkung mit Mohr übereinstimmt.

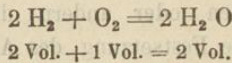
Die Versuche wurden in einer Bürette (s. Tafel I, Fig. 2) mit Dreiweghahn über Quecksilber vorgenommen, wobei durch Heben und Senken des Niveaurohrs während der Reaktion sich Druckdifferenzen ausgleichen liessen. Der Mohr und die Oxyde fanden in einem kleinen Glaseimer Platz (a in Tafel I, Fig. 3), der zu Beginn auf das Glasrohr, welches im Gummistopfen b den Quecksilberzufluss vermittelt, gesetzt wird und mit dem Quecksilber darauf schwimmend steigt. Das Luftvolumen, welches mit dem Eimer in der Bürette blieb, war meist gleich und wurde mit in Rechnung gesetzt. Das vorher über Wasser abgemessene Gasgemisch ( $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2$ ) wurde zugelassen, darauf die Kontraktion abgelesen, der gesamte Gasrest in eine Hempel'sche Pipette mit Kali gedrückt, und das absorbierte Kohlendioxyd in einer Bürette



über Wasser bestimmt. Dem gefundenen Kohlendioxyd gleich ist die Menge absorbierten Kohlenoxyds. Die Hälfte dieses Volumens entspricht der Kontraktion, welche die Bildung von Kohlendioxyd hervorruft:



Von der Gesamtkontraktion abgezogen, ergibt sie die als Wasser verschwundene Gasmenge, von der zwei Drittel Wasserstoff sind.



Versuch 1a der Tabelle II sei als Beispiel ausführlicher angegeben:

Gasgemisch: 39,87 ccm  $\text{H}_2$  + 38,08 CO + 21,75  $\text{O}_2$  + 3,1 ccm Luft = 102,8 ccm.

Gesamtkontrakt.: 102,8 — 81,8 = 21 ccm.

Kohlendioxyd: 81,8 — 67,0 = 14,8 ccm; sein Volumen ist gleich dem des umgewandelten Kohlenoxyds.

Kontraktion für  $\text{CO}_2$ :  $\frac{14,8}{2} = 7,4$  ccm;

„  $\text{H}_2\text{O}$ : 21 — 7,4 = 13,6 ccm;

Verbrannter Wasserstoff:  $13,6 \cdot \frac{2}{3} = 9,1$  ccm;

Affinitätskoeffizient:  $\frac{39,87 \cdot 14,8}{38,08 \cdot 9,1} = 1,7$ .

Temperaturschwankungen während der Analyse wurden berücksichtigt.

Wasserstoff und Sauerstoff waren durch elektrolytische Wasserzersetzung, Kohlenoxyd aus Oxalsäure und Schwefelsäure gewonnen worden. Ihre Reinheit wurde gasanalytisch



festgestellt. Sie wurden in besonders grossen Hempel-Pipetten (600 ccm Inhalt), das Kohlenoxyd über Kalilösung, aufbewahrt, so dass jede Verunreinigung durch Luft, wie sie immer durch die grossen Mengen Gasometersperrwasser oder infolge undichter Gummiverschlüsse des Gasometers verursacht wird, unmöglich war.

#### a. Einwirkung von Platinmohr mit Sauerstoff.

Der Mohr war nach Löw hergestellt (s. S. 29) und nach mehrtägigem Stehen an der Luft im Exsiccator getrocknet worden. Bei Versuch 1a wurde das Gasmisch sehr schnell zum Mohr zugelassen, wobei eine kleine Entflammung eintrat, und der Mohr lebhaft erglühte. Es wurde sofortige Kontraktion von 8 ccm konstatiert, nach 20 Minuten eine weitere von 11,5 ccm, während in den folgenden 15 Minuten nur mehr Abnahme von  $1\frac{1}{2}$  ccm sich zeigte. Der Mohr sah an der Oberfläche metallisch aus und war gesintert, ohne Reaktion gegen Jodkalium; am Boden des Eimers war der Mohr in Aussehen und Reaktion wenig verändert. Bei Versuch 1b wurde das Gas langsam zugelassen, noch langsamer bei 1c, und bei Versuch 1d so langsam, dass man 25 Minuten dazu brauchte. Hierbei trat keine Entflammung und kein Erglühen des Mohrs ein. Die Koeffizienten (1,9; 1,95; 2,0) sind ein wenig grösser wie bei 1a (1,7).

Viel deutlicher geht der Einfluss der Reaktionsheftigkeit aus den Versuchen 2a—c hervor. In Versuch 2a wurde zu einem Mohr neuer Herstellung, der auf dem Wasserbade getrocknet war, in die luftleere Bürette das Gasmisch schnell eingelassen. Ohne jedes Erglühen oder Entflammen fand gleichmässige lebhafte Kontraktion statt mit dem Resultat 2,9. Lässt man dagegen den Mohr durch das ganze Gasmisch hindurchfallen (Versuch 2b und c), was im gleichen Apparat mit etwas veränderter Bürette (s. Tafel I



Fig. 4) von a aus bei Schluss von Stöpsel b durch Dreiweghahn e geschehen kann, so erglüht jedes Körnchen Mohr, die Reaktion ist heftig, und es wird sofort der gesamte Sauerstoff verbraucht zur Oxydation von 23,7 bzw. 23,9 ccm Wasserstoff und 13,65 bzw. 14,4 ccm Kohlenoxyd, was den Affinitätskoeffizienten 0,58 und 0,60 entspricht. Es wird also durch Platinmohr bei sehr heftiger Anfangsreaktion mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd oxydiert, wie nach E. v. Meyer auch bei der Verpuffung dieser Gase mit Sauerstoff.

Das zeigte sich ebenfalls in den Versuchen 3 und 4, wobei aber die Aktionszeit nur 10 Minuten betrug. Hier musste der Koeffizient also niedriger sein wie bei 1a, da die Reaktion gegen Schluss immer sehr langsam ist. Versuch 3a wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie 1a angestellt. Die sofortige Kontraktion betrug 8,4, nach 10 Minuten noch weitere 8,8 ccm. Der Koeffizient war nur 1,03, d. h. es wurden gleich viel Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrannt. Bei 3b betrug die Gesamtkontraktion 10,8, der Koeffizient 1,2.

Versuch 4a—e lässt den Einfluss der äusseren Temperatursteigerung (100° C) auf die Heftigkeit der Reaktion und auf die Koeffizienten gegenüber Versuch 1a erkennen. Die Versuche wurden in hintenstehend abgebildeter Bürette (Fig. 5 auf Tafel II) mit angeschmolzenem Glasmantel vorgenommen, durch welchen längere Zeit hindurch Wasserdampf strich. Nachdem das Quecksilber und das Platin durchhitzt waren, wurde das Gasgemisch zugelassen, und zwar wegen der Gasausdehnung in der Hitze nur etwa je 70 ccm. Die Kontraktion konnte nicht, wie bei den bisherigen Versuchen in der Versuchsbürette selbst, sondern musste nach dem Überleiten in eine andere Bürette über Wasser abgelesen werden, worauf der Kohlensäuregehalt des Gasrestes bestimmt wurde. Infolge der höheren Temperatur muss



bei diesen Versuchen die Geschwindigkeit steigen, mit ihr die Reaktionswärme, diese wird wieder eine Steigerung ersterer hervorrufen, und so fort. Bei 4 a und 4 b betrug die Einwirkungszeit 35 Min., 4 c, d und e wurden so ausgeführt, dass das Gasgemisch hinzugelassen und sofort zurückgedrückt wurde. Bei ihnen ist daher der Affinitätskoeffizient für Kohlenoxyd kleiner, 0,92, 0,72 und 0,13, es wurde also mehr Wasserstoff oxydiert als bei 4 a und b mit den Koeffizienten 1,6 und 1,1. Zugleich geht aus diesen Versuchen hervor, dass unter gleichen Umständen unaufgeklärt einmal die Kontraktion gross sein kann (4 b, d und e), ein anderes Mal viel kleiner (4 a und c), und dass dann der grösseren Kontraktion, d. h. der heftigeren Reaktion, der kleinere, und umgekehrt der geringeren Kontraktion der grössere Koeffizient für die Kohlenoxydoxydation entspricht. Welche Zufälle dabei auftreten können und das Resultat ganz abnorm verändern, zeigt Versuch 4 e. Hier durchzuckte mit Explosion eine Flamme das ganze Gasgemisch, aber sonderbarerweise erst nachdem es vollständig eingelassen worden war, also erst nach 2 Sekunden, so dass das ganze Gemisch explodierte, und hier der besonders niedrige Koeffizient 0,13 erhalten wurde. Sehr heftig war auch die Reaktion bei 4 d, der Mohr erglühte stark, war nachher zusammengebacken und von metallischem Aussehen.

Versuch 5 zeigt in 5 d ebenfalls den Einfluss der Steigerung äusserer Temperatur in der gleichen Richtung, besonders aber die Wirkung des höheren Sauerstoffgehalts im Mohr. Ein mehrere Tage im Diphenylaminbade erhitzter Mohr (II) (s. S. 46) mit reichem Sauerstoffgehalt — 2,2% Glühverlust — wirkte viel heftiger auf das Gasgemisch wie der bei gewöhnlicher Temperatur oxydierte Mohr, z. B. in Versuch 1 a, derart, dass bei Versuch 5 a und b eine sofortige Kontraktion von 14,1 bez. 12,8 ccm eintrat, wobei das Platin zu einer festen metallischen Kruste zusammenbackte, die eine



fernere Einwirkung des darunter befindlichen Mohrs so gut wie unmöglich machte. Eine Kontraktion von nur 1,5 bezügl. 3,2 weiteren ccm wurden in den folgenden 35 Min. wahrgenommen. Diese auffällige Thatsache des Reaktionsstillstandes, die auch E. v. Meyer bei der Einwirkung in höherer Temperatur wahrgenommen hatte und sich nicht erklären konnte (Tab. I, Vers. 9)<sup>1)</sup> beruht in der That auf dieser Reduktion des Mohrs zu gesintertem kompakten Metall, das nicht mehr wirksam ist. Es zeigt dies deutlich der analog ange stellte Versuch 5 c, und auch aus Versuch 6 c, 6 d und anderen weiter unten beschriebenen Versuchen geht dies hervor. Ähnlich wie bei 5 a und b wirkte in 5 c der Mohr lebhaft mit einer Kontraktion von 15,7 ccm. Nach dem Stillstand der Reaktion wurde das Gas aus der Bürette entfernt, die metallische Platinkruste unter Vermeidung von Luftzutritt mit einem Draht zerstoßen, und der darunter befindliche unverbrauchte Mohr durch Umrühren an die Oberfläche gebracht; darauf liess man das vorher entfernte Gasmisch wieder hinzu, das nunmehr von neuem fast ebenso lebhaft reagierte, wie bei der ersten Einwirkung und gleichfalls an der Oberfläche metallisch wurde. Die neue Kontraktion betrug 11,4 ccm. Aus dem vorhandenen gesamten Kohlendioxyd ergab sich fast der gleiche Koeffizient — 0,9 — wie bei 5 a und 5 b — 0,9 bez. 1,07 — so dass in allen 3 Fällen eine übereinstimmende Bevorzugung des Wasserstoffs gegenüber Versuch 1 a (Koeff. = 1,7) infolge der durch den grösseren Sauerstoffgehalt des Mohrs hervorgerufenen heftigeren Reaktion zu konstatieren ist. Noch auffälliger wird diese Thatsache durch Versuch 5 d, der die Einwirkung des gleichen Mohrs bei 100° zum Gegenstand hatte. Die Reaktion war sehr heftig und mit Knall verbunden, die Kontraktion sehr schnell und gross — 39,4 ccm

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. (2) 13, 147/8.



(sofort ca. 30 ccm, in den folgenden 35 Min. der Rest, ca. 10 ccm), — der Affinitätskoeffizient war 0,33.

Versuch 6 zeigt als Ergänzung zu Versuch 5 das Verhalten von Mohr mit geringem oder gar keinem Sauerstoffgehalt. Er reagiert sehr langsam, die Temperatur bleibt daher niedrig, und die Reaktion hört bald ganz auf. Zu Versuch 6a wurde Platinmohr durch Kochen mit Salzsäure inaktiviert und in Wasserstoff getrocknet. Er erglühte aber, sobald er an die Luft kam und wurde dadurch wieder etwas aktiv gegen saures Jodkalium. Er bewirkte im Gasgemisch eine allmähliche Kontraktion von 7,2 ccm in den ersten 3 Minuten, die in den folgenden 32 Minuten nur um 0,5 ccm zunahm. Der Koeffizient war 2,0. Der bei 6b verwendete Mohr war in Kohlendioxyd mit Salzsäure inaktiviert worden, aber nicht völlig, auch er reagiert noch spurenweise gegen saures Jodkalium und bewirkte nach 3 Minuten eine Kontraktion von 5,5 ccm, nach weiteren 15 Minuten eine solche von 0,5 ccm, dann zeigte er sich indifferent. Bei 6c und 6d wurde der Mohr in Kohlendioxyd mit kochender Salzsäure im U-Apparat Tafel I, Fig. 1, völlig inaktiviert und mit Alkohol und Aether in Kohlendioxyd getrocknet. Beide Proben waren vollständig inaktiv gegen Jodkalium und auch gänzlich ohne Wirkung auf das Gasgemisch. An der Luft wurde solcher Mohr nach einigen Tagen wieder schwach aktiv. Er rief dann in der Bürette nach 24 Stunden 2,6 ccm Kontraktion des Gasgemisches hervor (Versuch 6e). Auf dem Wasserbade erhitzt wird die Aktivierung dieses Mohrs viel stärker, und dementsprechend ebenfalls die Einwirkung auf das Wasserstoff-Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisch, letzteres um so mehr, wenn die Einwirkung darauf bei Wasserdampf Temperatur geschieht, wie im Versuche 6f. Die Kontraktion betrug hierbei 8,1 ccm, der Koeffizient 0,73. Für Versuch 6g wurde der inaktivierte Mohr bei Luftabschluss mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) in



Kohlendioxyd oxydiert, mit Wasser längere Zeit ausgekocht und in Kohlendioxyd durch Erwärmen getrocknet. Er war stark aktiv gegen saures, inaktiv gegen neutrales Jodkalium. Das Resultat ist sehr interessant. Die Einwirkung auf das Gasmisch (2 Teile CO, 2 Teile H<sub>2</sub> und 1 Teil O<sub>2</sub>) war nur wenig heftig und mit einer sofortigen Kontraktion von nur 5 ccm verbunden, die nach weiteren 7 Minuten um 5 ccm wuchs, und nun allmählich, aber ständig in je 10 Minuten um 0,5 ccm ungefähr, zum Schluss weniger, zunahm, um nach 18 Stunden das Maximum der Kontraktion mit 28,2 ccm zu erreichen. Dass bei solcher langsamen Reaktion mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff umgewandelt sein würde, war nach dem früher Gesagten zu erwarten, der Affinitätskoeffizient war denn auch entsprechend dem sehr ruhigen Verlauf der Reaktion sehr hoch: 4,9. Der Sauerstoff musste nach der Berechnung aufgebraucht sein, was durch Untersuchung des Gasrückstandes bestätigt wurde.

In Wasserstoff scharf geglühter Mohr reagiert, wie ich weiter fand, gar nicht auf das Kohlenoxydgasmisch, aber auch nicht auf Knallgas. Indessen auch frisch bereiteter Platinschwamm, welcher entweder mit Explosion oder doch wenigstens langsam Knallgas vereinigt, wirkt auf das Kohlenoxydgemisch so gut wie nicht ein. Nach 48 Stunden war nur eine Kontraktion von 1,5 ccm, bei einem zweiten Versuch nur von 0,3 ccm, wahrzunehmen. Der Versuch wurde sowohl über Quecksilber wie über Wasser als Sperrflüssigkeit vorgenommen. Ebenso wenig verbindet frisch bereiteter Schwamm Kohlenoxyd allein (20 ccm) mit Sauerstoff (40 ccm). Nach 14 Stunden war nur eine Kontraktion von 1 ccm eingetreten.

Bei dem Vergleich meiner in Tabelle II zusammengefassten Resultate mit denen E. v. Meyers in der Tabelle I fallen die durchweg viel niedrigeren Affinitätskoeffizienten auf, die sich, abgesehen von einigen abnorm angestellten und



verlaufenen, daher nicht in Betracht zu ziehenden Versuchen, zwischen 0,5 und 2 bewegen gegenüber den Koeffizienten 3—10 der Tabelle I, was nur auf die ganz andere Beschaffenheit und Reinheit des von mir angewandten Mohrs zurückgeführt werden kann. Auffallend erscheinen auch die Abweichungen der vergleichbaren Resultate jeder Tabelle untereinander, wenn auch die Differenzen in der Tabelle II<sup>1)</sup> infolge der von mir möglichst übereinstimmend gehaltenen Bedingungen viel kleiner sind als die der Tabelle I.<sup>2)</sup> Sie sind eben unvermeidlich wegen der nicht zu hindernden Differenzen in der Feinheit und Verteilung des Mohrs, die zudem von der Art der Einbringung und Einwirkung abhängt (Tab. II, 2 b u. c), und sich im Lauf der Reaktion ganz wechselnd ändert (Tab. II, 5 e). Von diesen Faktoren aber, ferner vom Sauerstoffgehalt (Tab. II, 5 a—d, 6 a—g) und der äusseren Temperatur (Tab. I, 6—8; II, 4 a—e u. 5 d), sowie vom Druck (Tab. II, 2 a), ist die anfängliche Reaktionsbeschleunigung und die dadurch erzeugte Temperaturerhöhung abhängig, welche ihrerseits wieder, wie gezeigt wurde, von grösstem Einfluss auf den Affinitätskoeffizienten ist.

Die Thatsache, dass die Menge des durch Platin verbrannten Wasserstoffs mit der Temperatur steigt, die des Kohlenoxyds abnimmt, wird durch folgende von mir gefundene katalytische Wirkung des Platins aufgeklärt. Lässt man Kohlendioxyd und Wasserstoff getrocknet über Platinmohr streichen, der im Glaser'schen Ofen schwach erhitzt wird, so bildet sich sofort Wasser in grosser Menge, während ohne Platin nach Hoitsema<sup>3)</sup> Kohlendioxyd und Wasserstoff erst

<sup>1)</sup> Vergl.: 1 b, 1 c u. 1 d: Differenz 0,1; 2 b u. 2 c: Diff. 0; 3 a u. 3 b: Diff. 0,2; 4 a u. 4 b: Diff. 0,5; 4 c u. 4 d: Diff. 0,2; 5 a u. 5 b: Diff. 0,2.

<sup>2)</sup> Vergl.: 2 a u. 6 a: Differenz 1,3; 3 u. 5 a: Diff. 1,3; 3 u. 4 b: Diff. 3,3.

<sup>3)</sup> Z. f. phys. Chem. 25, 686.



über 900°, im Glaser'schen Ofen auch nicht in Spuren, reagieren. Das Kohlendioxyd wird hierbei zu Kohlenoxyd reduziert, eine Abscheidung von Kohle auf dem Platin konnte weder wahrgenommen noch durch Gewichtsveränderung konstatiert werden. Diese Reduktion des Kohlendioxyds durch Wasserstoff wird daher ebenfalls bei den besprochenen Versuchen der Vereinigung von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff durch reines Platinmohr eintreten, da die Reaktionswärme hierbei die Temperatur so sehr steigern kann, dass der Mohr zu glühen beginnt und selbst Explosion eintritt. Je höher also die Temperatur ist, um so mehr Wasser bildet sich, um so weniger Kohlensäure wird gefunden, um so grösser ist aber die Kontraktion, um so kleiner der Koeffizient.

Von E. v. Meyer ist nachgewiesen, dass die Beimengung indifferenten Gase, wie Kohlendioxyd, die Koeffizienten vergrößert (Tab. I, 5 b). Nach dem Gesagten erklärt sich das so, dass dadurch die Temperatur erniedrigt wird. Im Gegensatz dazu steht scheinbar die weitere Beobachtung v. Meyers (Tab. I, 5 c), dass bei Zusatz von Kali, welches die hindernde Kohlensäure absorbiert, trotzdem der Koeffizient nicht kleiner wird. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich aber nunmehr einfach dadurch, dass die den Koeffizienten verkleinernde Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff unmöglich wird, weil Kali das erstere jeweils gleich absorbiert.

Unaufgeklärt aber ist die weitere Thatsache, die unzweifelhaft aus den Versuchen E. v. Meyers (Tab. I, S. 59) und den meinigen (Tab. II, besonders 1 d, 2 a und 6 g) hervorgeht, dass Kohlenoxyd leichter als Wasserstoff durch Platin<sup>1)</sup> verbrannt wird, obwohl die molekulare

<sup>1)</sup> Auch bei der Sauerstoffaktivierung durch Phosphor wurde die gleiche Thatsache beobachtet (Bousseignault, J. B. 1864, 120).



Verbindungswärme wie die Verbrennungstemperatur bei beiden fast gleich ist. Diese Bevorzugung wird um so stärker bemerkbar, je mehr die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff gehindert, d. h. je mehr eine Temperaturerhöhung über ein gewisses Mass hinaus vermieden wird. Nicht mehr als der Versuch einer Erklärung soll der Hinweis sein, dass nach den kürzlich erschienen Arbeiten von Harbeck und Lunge<sup>1)</sup> das Kohlenoxyd mit Platin und Palladium eine chemische Verbindung eingeht<sup>2)</sup> — für Silber wird auch von Berthelot<sup>3)</sup> eine solche wahrscheinlich gemacht — die sehr leicht mit Sauerstoff reagiert, vielleicht auch schneller sich bildet als eine entsprechende Wasserstoffverbindung, zu deren Entstehen erst Molekelspaltung nötig wird. Dass feine Verteilung des Platins hierzu Bedingung ist, erscheint nach den beschriebenen Erfahrungen am Sauerstoff selbstverständlich und um so nötiger, als die Wärmeentwicklung hierbei geringer sein wird als bei Sauerstoff. Thatsächlich tritt auch bei dem weniger fein verteilten Platinschwamm und bei geglühtem Mohr (s. S. 68) — eine Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff nicht ein oder doch nur soweit, als das Platin noch spurenweis oxydhaltig war. Diese völlige Passivität von Platinschwamm gegen das Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff widerlegt auch die Hypothese, dass auf einer stärkeren physikalischen Anziehung von Kohlenoxyd durch Platin gegenüber Sauerstoff die grössere Affinität des Kohlenoxyds beruhe, spricht auch gegen die Annahme von der Wirkung der festen Gaslösung und wird nur durch die Unmöglichkeit chemischer Reaktion mangels der dazu nötigen feinen Verteilung erklärt.

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. Chem. 16, 58.

<sup>2)</sup> Vergl. a. Hemptinne (Z. f. phys. Chem. 27, 431), nach welchem Platin und Palladium bei  $-78^{\circ}$  weniger Kohlenoxyd als bei  $15^{\circ}$  absorbieren.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1901 I, 771.



b. Einwirkung von Platinoxyden.

Vergleicht man weiter die vergleichbaren Affinitätskoeffizienten für Mohr in meiner Tab. II (z. B. 1a—d) mit derjenigen für Platinoxyde der E. von Meyer'schen Tab. III (z. B. 10 u. 11), so sind die Unterschiede nicht mehr so gross, um daraufhin eine gründliche Verschiedenheit in ihrer Wirkungsweise annehmen zu können, immerhin aber, selbst in Anbetracht der unvermeidlichen Differenzen, grösser als sie bei völlig übereinstimmenden Bedingungen sein dürften, wenn die Art ihrer Wirkung die gleiche reine chemische ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass zwar die Aktion bei den Oxyden in der ganzen Substanzmenge statt hat, weil jedes Teilchen oxydiert und daher reaktionsfähig ist, nicht nur der fein verteilte Staub, wie beim Mohr, dass aber die Reaktionswärme geringer ist, da ein Teil der Verbindungswärme von Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff zur Dissoziation der exothermischen Oxyde verbraucht wird, und zwar um so mehr, je exothermischer dieselben sind. Eine beträchtliche Steigerung der Reaktionstemperatur, und damit ein niedriger Koeffizient, wird daher nur dann zu erhalten sein, wenn der Zutritt des Gases zum Oxyd möglichst vollkommen, also dessen Reduktion sehr schnell verläuft.

Diese Vorbedingungen treffen zu bei Versuch 1 in Tab. IV, wo 0,35 g Platinoxydul in feinstem Pulver, dessen Sauerstoffgehalt etwa 20 ccm entspricht, in dem Glasschälchen (Tafel I Fig. 3) auf zwei Etagen in dünner Schicht verteilt war. Das Oxydul (No. 3, s. S. 91) war zwar nach Vorschrift von v. Meyer längere Zeit bei 100° getrocknet worden, enthielt aber noch sehr viel Hydrat. Das Gasgemisch (40 ccm CO + 40 ccm H<sub>2</sub>) wurde schnell zugelassen, das Oxydul erglühte stark, und es trat sofortige Kontraktion von 20 ccm ein, die sich nach 15 Minuten auf 31,4 ccm vergrösserte, womit die Reaktion beendet, der Sauerstoff verbraucht war. Affinitätskoeffizient: 1,4.



So niedrige Koeffizienten, wie sie Versuch 2b und c, 4e und 5d der Tab. II ergaben, sind natürlich bei Oxyden nicht zu erwarten, da die hohe Temperatur einer Explosion ausgeschlossen ist, wenn man nicht etwa Oxydul auf das bei jenen Versuchen angewandte Sauerstoffgemisch wirken lässt. Das geschah in Versuch 2 der Tab. IV. Wie vorauszusehen war, trat starker Knall, heftiges Glühen und eine Kontraktion von 47 ccm nach 8 Minuten ein. Der Koeffizient betrug 0,9. Dagegen wird bei allmählicher Reduktion des Oxyduls der Koeffizient grösser werden müssen, was durch Versuch 3a u. b der Tab. IV belegt wird. Wie in Versuch 2b u. c der Tab. II fiel hierbei das Platin durch das Gasgemisch hindurch, und zwar nach und nach, wobei jedes Körnchen erglühte. Die nur allmählich entwickelte Reaktionswärme konnte sich zerstreuen, da sie nicht, wie bei Versuch 1, plötzlich frei wurde und, wie dort, lokale Temperatursteigerung bewirken konnte. Das Oxydul fiel in das Schälchen hinein, das bei diesen Versuchen, ebenso wie bei 2b u. c, Tab. II, mit einem feinen Loch am Boden versehen war, um zu Beginn des Versuchs die Bürette ganz mit Quecksilber füllen zu können, doch so, dass dasselbe beim Einlassen des Gases aus dem Eimerchen wieder ausfliesst und das hineinfallende Oxydul nicht einhüllt. Die Reaktion war nach dem Hineinfallen des Oxyduls stets sofort beendet. Die Kontraktion betrug 16,9 bezügl. 15,8 ccm, als Koeffizienten ergaben sich die Zahlen 2,5 und 2,0. Das samtweiße schwarze Oxydulpulver sah nach dem Versuche grau metallisch und hartkörnig aus, wie geschmolzen.

Aus diesen Versuchen, 1—3, Tab. IV, verglichen mit denen der Tab. II, geht klar hervor, dass der von E. von Meyer angenommene Unterschied in der Wirkungsweise von gasförmigem Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr und dem chemisch gebundenen Sauerstoff des Platinoxyduls bei der Oxydation



eines Kohlenoxydwasserstoffgemisches nicht vorhanden ist. Zugleich aber erhellt wieder daraus, dass für die Grösse der Affinitätskoeffizienten vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit und die davon abhängende Temperaturerhöhung in Betracht kommt, die vielleicht auch die etwas abweichenden Resultate von Meyers, Tab. III, gegenüber Tab. IV verschuldet hat, sei es infolge anderer Menge oder Beschaffenheit des Platinoxyduls oder des Gasmisches.

Ganz besonders wird der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Affinitätskoeffizienten verdeutlicht durch die folgenden Versuche 4 mit Platindioxyd. Das Dioxydhydrat wurde zuvor 16 Stunden hindurch nach v. Meyers Angaben auf 165—170° erhitzt, wobei es einen grossen Teil des Hydratwassers, wenn auch nicht das ganze abgibt (vergl. dazu S. 86), und zu 0,25 g davon, etwa 25 ccm Sauerstoff entsprechend, die 80 ccm Gasmisch ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ) plötzlich hinzugelassen (4 a). Eine Reaktion war zu Beginn fast kaum wahrnehmbar, in einer halben Stunde trat eine Kontraktion von 1,5 ccm ein, nach weiteren 16 Stunden stieg sie auf 11 ccm, nach 42 Stunden wurde der Prozess unterbrochen. Die Gesamtkontraktion betrug alsdann 26,7 ccm, der Koeffizient 3,04. Das braune, in Säuren und Königswasser unlösliche Dioxyd war durch die Reaktion schwarz und zum Teil in verdünnter Salzsäure, zum kleineren Teil in Königswasser löslich geworden; so dass eine Reduktion zu Oxydul und zum Teil zu metallischem Platin stattgefunden hatte, ein Teil war unverändert geblieben. Zu Versuch 4 b wurde ein Dioxyd angewandt, das aus Platinnitrat durch wochenlanges Erhitzen auf 300—400° im Bleibade bis zu konstantem Gewicht hergestellt war (s. S. 86). Es reagierte zu Anfang noch langsamer, Glühen trat natürlich weder hier noch bei Versuch 4 a ein. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden unterbrochen; Kontraktion: 20,8 ccm; Affinitätskoeffizient: 4,92.



Der Koeffizient dieses Oxydes ist also weit grösser als bei irgend einem Versuch mit Mohr, ausser bei dem mit Salpetersäure oxydierten, vorher inaktivem Mohr (Tab. II, 6 g), der in der gleichen langsamen Weise reagierte — in 18 Stunden erst eine Kontraktion von 28,2 ccm veranlasste, mit dem Koeffizienten 5,2 — gerade wie das Dioxyd.

Gleichzeitig geht aus Versuch 4 a und 4 b hervor, wie grosse Differenzen in den Koeffizienten (4,9 und 3,04) durch die Beschaffenheit des Oxydes entstehen können, wie das noch eklatanter der Versuch 4 c beleuchtet, der mit reinem Dioxyd ausgeführt wurde, das durch schwaches Glühen von Natriumplatinchlorid mit Soda entsteht, und von Jörgensen irrthümlich für Platintetroxyd gehalten wurde (s. S. 90). Hier verlief die Reaktion zu Anfang ebenfalls so wenig lebhaft, dass nach 45 Min. nur eine Kontraktion von 4 ccm entstand, die bald darauf aber viel grösser wurde, nach drei weiteren Stunden schon 33 ccm betrug und nach fünf Stunden sich insgesamt auf 34,3 ccm belief, mit dem Affinitätskoeffizienten 1,6, fast gleich dem von E. v. Meyer für Platindioxyd gefundenen (1,5). Auch hier war das vorher graubraune unlösliche Pulver tief schwarz und zum Teil in Salzsäure, zum grössten Teil in Königswasser löslich geworden. Die allmählich grösser werdende Lebhaftigkeit der Reaktion ist hier jedenfalls auf eine schnellere Umwandlung in das rascher reduzierbare Oxydul zurückzuführen, die auch an einem anderen Dioxyd bei dem folgenden Versuch der Reduktion mit Wasserstoff die gleiche Erscheinung herbeiführte.

80 ccm Wasserstoff wirkten auf 0,25 g des im Bleibade auf 300—400° erhitzten Dioxyds ohne jede sichtbare Reaktion in den ersten Minuten. Nach einer halben Stunde war erst eine Abnahme von 3 ccm wahrzunehmen, in der folgenden Stunde aber bereits eine weitere von 17 ccm, in der nächsten Stunde von 5 ccm, worauf die Kontraktion gleichmässig langsam — pro Stunde etwa 2 ccm — fortschritt bis zu



53,4 ccm nach 56 Stunden. Das Dioxyd war alsdann völlig reduziert. Platinoxidulhydrat (0,2 g) dagegen reagiert äusserst lebhaft mit Wasserstoff, so dass sofort 31 ccm unter Glühen und Sintern des Platins absorbiert werden, in der folgenden Stunde nur noch 2,7 ccm und darauf auch nach 12 weiteren Stunden nichts mehr. Das restierende Platin war an der Oberfläche völlig metallisch geworden und ganz inaktiv gegen Jodkalium. Das bei 100° getrocknete Oxydul verhält sich vollkommen analog.<sup>1)</sup>

Dass das Platindioxyd als sehr beständige letzte Oxydationsstufe weit träger reagieren muss als das Oxydul, war vor auszusehen. Es kann daher nicht bei dem Suchen nach einer Platinsauerstoffverbindung im Sinne de la Rives in Betracht kommen, die sich leicht bilden und zersetzen muss, ebenso wenig das gelbe Platindioxydhydrat, mit dem auch deshalb ein Versuch der bisher besprochenen Art der Einwirkung auf Gasgemisch nicht ausgeführt wurde, um so mehr, als gezeigt werden konnte, dass infolge unkontrollierbarer Umstände die Resultate so geändert werden, dass die Affinitätskoeffizienten scharfe Charakteristika nicht bilden können. Sicher festgestellt ist jedoch durch die mitgetheilten Versuche, dass ein Einwand gegen die de la Rive'sche Theorie auf Grund des Verhaltens von Sauerstoff und Platinmohr einerseits und Platinoxiden andererseits bei der Oxydation von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen nicht erhoben werden kann, und da im Übrigen auch E. v. Meyer<sup>2)</sup> die Ansicht vertritt, dass „eine starke Bindung des Sauerstoffs jedenfalls nicht zu

<sup>1)</sup> Die Absorption von Kohlenoxyd durch Platinoxidul kann nicht direkt mit der von Wasserstoff verglichen werden, da die entstehende Kohlensäure die weitere Reaktion hindert. Bei Gegenwart von Kali geht die Reaktion lebhaft vor sich, doch weit weniger lebhaft wie mit Wasserstoff, vielleicht dass das Kali viel langsamer nur das Kohlendioxyd zu absorbieren vermag, als es sich bildet.

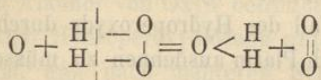
<sup>2)</sup> J. pr. Chem. (2) 14, 126.



umgehen ist“, so kann sie, ergänzt durch die Engler'sche Theorie einer primären Peroxydbildung, wie das noch weiter ausgeführt werden soll, und gestützt von Berthelot, Traube Schönbein, bei der Erklärung der Knallgaskatalyse den ihr gebührenden bevorzugten Platz mit Recht wieder einnehmen.<sup>1)</sup>

### 5. Der katalytische Zerfall des Hydroperoxyds durch Platinmohr.

Das Hydroperoxyd ist nach seinem ganzen Verhalten ein Reduktionsmittel,<sup>2)</sup> es reduziert z. B. Chlor unter Sauerstoffentwicklung zu Salzsäure. Seine Zersetzung durch Permanganat und Braunstein in saurer Lösung ist nicht als eine schwer erklärliche „gegenseitige“ Reduktion anzusehen — Kaliumpermanganat ist kein Reduktionsmittel — sondern als eine glatte Oxydation des Hydroperoxyds, das durch alle starken Oxydationsmittel zerstört wird.



<sup>1)</sup> Durch E. v. Meyer (J. pr. Chem. (2) 15, 1) ist ferner ein Beispiel von Katalyse im Sinne de la Rive's näher bekannt geworden, das oxydierte Schwefelplatin  $[\text{Pt S}_2 \cdot \text{O}(\text{OH})_2]$ , das ganz überraschende Ähnlichkeit mit den Eigenschaften des Mohrs zeigt und sehr deutlich die abwechselnde Aufnahme und Abgabe chemisch gebundenen Sauerstoffs erkennen lässt. Es verliert sein Wasser erst bei 220°, verbrennt Kohlenoxyd und Wasserstoff, wie Platinmohr, unter Erglühen und Pt S-Bildung, oxydiert sich dann wieder, um von neuem HCl, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH u. a. aktiv oxydieren zu können u. s. f.; z. B.  $\text{Pt}_2 \text{S}_2 \text{O}(\text{OH})_2 + 2 \text{CO} = 2 \text{Pt S} + \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{CO}_2$ . Da das durch Reduktion resultierende Pt S lebhaft Sauerstoff aufnimmt, so könnte sich dabei wohl  $\begin{array}{c} \text{O} - \text{Pt} = \text{S} \\ | \\ \text{O} - \text{Pt} = \text{S} \end{array}$  bilden, und daraus mit Wasser  $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{Pt} = \text{S} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{Pt} = \text{S} \end{array}$ . Solche Verbindung, ein Platinsulphydroperoxydhydrat, würde der Analysenformel und den Eigenschaften, wie sie v. Meyer für das oxydierte Schwefelplatin beschreibt, ganz entsprechen.

<sup>2)</sup> Weltzien, Lieb. Ann. 115, 121 u. 138, 129. Traube, l. c. 409.