

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins**

**Wöhler, Lothar**

**1901**

3. Oxydation der anderen Edelmetalle

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

3. dass die Oxydation an der Luft sehr leicht vor sich geht, aber nur bei äusserst feiner Verteilung, dass daher die Menge des Platinsauerstoffs nur gering sein kann,
4. dass diese Sauerstoffverbindung sehr leicht ihren Sauerstoff an oxydierbare Substanzen abgibt,
5. dass sie bei katalytischen Sauerstoffübertragungen, z. B. auf Wasserstoff, und bei einigen katalytischen Zersetzungen thatsächlich auftritt,
6. dass sie hierbei nicht nur als Nebenprodukt entsteht, sondern dass ihre Bildung für die Katalyse notwendig ist, da Katalyse nicht eintritt, wenn die Möglichkeit der Oxydbildung des Platins, z. B. bei nicht genügend feiner Verteilung, fehlt, während sie andererseits durch das gleiche Platin, nachdem es unter Ausschluss von Luft mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, oxydiert worden ist, herbeigeführt wird.

Weiter ist es wahrscheinlich, dass der an der Luft oxydierte Mohr zwei verschiedene Oxyde enthält, eines in sehr geringer Menge von grösserem Oxydationspotential, das andere in grösserer Menge von weniger heftig oxydierender Eigenschaft. Dafür dass dieses letztere das Platinoxidhydrat ist, wurden neue experimentelle Thatsachen den von Mond, Ramsay und Shields gefundenen, hinzugefügt, und auch im Folgenden sollen noch weitere Stützpunkte dafür geboten werden.

### 3. Oxydation der anderen Edelmetalle.

Die Oxydation fein verteilten metallischen Platins ist nichts Ungewöhnliches und findet ihr Analogon in der Litteratur bei allen anderen Edelmetallen, deren Edeleigenschaft ebenfalls, wie die des Platins, nur für derbe Stücke



gilt. So oxydiert sich oberflächlich nach W. Skey<sup>1)</sup> feuchtes Silber, und ebenso Platin, Gold und Quecksilber schon beim Eintauchen in stark sauerstoffhaltiges Wasser, besonders wenn es ammoniakalisch ist, so dass es erst nach der Reduktion mit Eisenoxydul wieder amalgamierbar wird. Nach C. Lea<sup>2)</sup> wird fein verteiltes Silber von Ammoniak bei Luftgegenwart gelöst, ebenso von Salzsäure unter Chloridbildung umgewandelt. Wie Platin und Platinoxidul bindet auch Silber und Silberoxydul sehr hartnäckig Wasser.<sup>3)</sup> Quecksilber<sup>4)</sup> wird von Luft bei Gegenwart von Säuren wie Silber oxydiert und ebenso von Sauerstoff unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladung.<sup>5)</sup> Beim Erwärmen bildet Silber leicht ein Oxyd, schwach schon bei 150—200°<sup>6)</sup>, lebhaft vor dem Lötrohr und im Sauerstoffgebläse<sup>7)</sup>, in Stücken aber bei 600° noch nicht<sup>8)</sup>, dagegen beim Verflüchtigen des Silbers<sup>9)</sup>, und St. Claire-Deville<sup>10)</sup> führt auf vorübergehende Oxydation das Spratzen des geschmolzenen Silbers und Platins zurück. Die Beschleunigung der Knallgasvereinigung durch Silber — sie beginnt bei 265° nach Berliner<sup>11)</sup> — oder in versilberten Gefässen<sup>12)</sup> wird daher von Bodländer als Wirkung abwechselnder Oxydation und Reduktion betrachtet. Von Per-

<sup>1)</sup> Chem. News 35, 204; J. B. 1877, 303.

<sup>2)</sup> J. B. 1892, 817 u. 1886, 442.

<sup>3)</sup> Vogel, J. B. 74, 289.

<sup>4)</sup> J. B. 1880, 356; 1884, 1606; C. r. 93, 308.

<sup>5)</sup> J. B. 1879, 193.

<sup>6)</sup> Berz. J. B. 4, 66 u. Graham Ann. Suppl. V, 33; Berthelot, Chem. Centralbl. 1901 I, 242.

<sup>7)</sup> Deville u. Debray, Lieb. Ann. 104, 228.

<sup>8)</sup> van der Plaats, J. B. 86, 479.

<sup>9)</sup> Ross, Chem. News 32, 83.

<sup>10)</sup> J. B. 57, 259.

<sup>11)</sup> Wied. Ann. 35, 792.

<sup>12)</sup> Askenasy u. V. Meyer Lieb. Ann. 269, 56.



mangansäure<sup>1)</sup>, Kalium- und Natriumperoxyd<sup>2)</sup> wie durch Elektrolyse wird Silber ebenfalls oxydiert, von ersterer in schwefelsaurer Lösung dabei glatt gelöst. Auch Hydroperoxyd soll nach Weltzien<sup>3)</sup> und Berthelot<sup>4)</sup> Silber oxydieren und die Zersetzung des Hydroperoxyds geht nach Berthelot, ebenso wie ich es am Platin fand, mit sauerstoffreiem Silber viel langsamer, als wenn Spuren Oxyd vorhanden sind, das als lebhaftes Oxydationsmittel, wie Platinoxydul, das Hydroperoxyd zersetzt.

Kupfer oxydiert sich bei 264° und verbindet dann Knallgas durch abwechselnde Reduktion und Oxydation, zuweilen mit Explosion, wie Platin.<sup>5)</sup> Schwefelkohlenstoffdämpfe, die erst bei 144—146° nach Pringsheim von selbst flammen, entzündeten sich einmal in einem kupfernen Dampftrockenschrank des Karlsruher chem. Laboratoriums, wobei die Temperatur der Dämpfe 98° C nicht übersteigen konnte. Bei Gegenwart von Kali schwärzt sich Kupfer an der Luft beim Erwärmen und bläut dann saure Jodkaliumstärke.<sup>6)</sup>

Nickel, Kobalt und Wismut oxydieren sich ebenfalls an der Luft (Anlauffarben), und auch sie bläuen dann Jodkaliumstärke. Die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Kobalt-, Nickel- und Wismutoxydul geht nach Schönbein<sup>7)</sup> gleicherweise unter Zwischenbildung eines höheren Oxyds vor sich, das Schönbein für identisch mit dem aus Metall oder Hydroxydul an der Luft entstandenen höheren Oxyd hält. Die Aktivierung des Sauerstoffs zur Oxydation von Ammo-

<sup>1)</sup> Friedheim, Ber. 21, 307.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut II 1, 16 u. Chem. Centralbl. 1864, 712.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 142, 105.

<sup>4)</sup> J. B. 1880, 251; s dagegen v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 749 u. 2769.

<sup>5)</sup> Dammer, anorg. Chem. I, 412 u Hofmann, J. B. 70, 197;

s. a. Heyn, Chem.-Ztg. Rep. 1901 I, 137.

<sup>6)</sup> Kappel, Arch. Pharm. 1882, 577.

<sup>7)</sup> J. pr. Chem. (1) 93, 54.



niak bei der Kupferautoxydation lässt auch hier auf primäre Superoxydbildung schliessen. Schönbein und Löw<sup>1)</sup> nehmen Oxydbildung als wirksames Prinzip an.

Gold<sup>2)</sup> wird sowohl elektrolytisch anodisch als auch beim Erhitzen auf 160° oxydiert.

Von den näheren Verwandten des Platins oxydiert sich Palladium noch leichter als Silber. Mit Salzsäure und Luft giebt es in feiner Verteilung bald eine gesättigte Lösung.<sup>3)</sup> Die Absorptionswärme von Palladium und Sauerstoff spricht nach Mond, Ramsay und Shields<sup>4)</sup> für die Bildung von Oxydulhydrat. Natürliches palladiumhaltiges Gold ist nach Johnson<sup>5)</sup> von einer Schicht Palladiumoxydul umgeben. Beim Erwärmen läuft Palladium bläulich an und wird bei Rotglut fast quantitativ in Palladiumoxydul übergeführt, das im Vakuum den Sauerstoff natürlich nicht abgiebt.<sup>6)</sup> Bei höherer Glut wird das Oxydul wieder zersetzt. Beim Schmelzen in oxydierender Atmosphäre spritzt es nach Deville und Debray<sup>7)</sup> noch stärker wie Silber und Platin, weil es leichter oxydabel ist. In der Weingeistflamme kann man wie beim Platin die abwechselnde Oxydation und Reduktion leicht verfolgen.<sup>8)</sup> Die Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Palladium, ebenso wie beim Platin, ist besonders drastisch aus der Oxydation von Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden und Säuren zu ersehen<sup>9)</sup>, und daher wird wohl auch die aktivierende Wirkung des Palla-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1506.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut I 2, 22.

<sup>3)</sup> Fehling's Handwörterbuch IV, 1096.

<sup>4)</sup> Z. f. anorg. Chem. 16, 326.

<sup>5)</sup> Berz. J. B. 18, 214.

<sup>6)</sup> Z. f. anorg. Chem. 16, 325, u. Dammer, anorg Chem. III, 876.

<sup>7)</sup> Lieb. Ann. 104, 228.

<sup>8)</sup> Graham-Otto-Michaëlis, anorg. Chem IV, 1313.

<sup>9)</sup> Coquillion, J. B. 73, 300.



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.