

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

Wöhler, Lothar

1901

2. Sauerstoffgehalt des Platinmohrs

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

Es wurde 24 Stunden hindurch ozonhaltiger Sauerstoff über schwach erwärmten aktiven Platinmohr geleitet, der hierauf 0,4% mehr Sauerstoff enthielt als vorher, nämlich 1,5% gegen 1,1% (s. S. 51, Anal. X 1b). Platinoxydul nimmt mehr Sauerstoff auf aus Ozon (s. S. 94), wie ja auch Kupferoxydul und Zinnoxidul sich leichter oxydieren als die Metalle.

2. Sauerstoffgehalt des Platinmohrs.

Alle diese Reaktionen beweisen die Oxydierbarkeit des Platins, beweisen insbesondere die Oxydbildung durch den Sauerstoff der Luft. Den Beweis auch zahlenmässig zu geben, war Gegenstand der nachstehenden Versuche.

Angewandt: 0,5133 g im Exsiccator getrockneter Mohr (I)

Im Toluolbad: 1. 0,5098; Differenz: - 0,0035

bei 109° C. 2. 0,5131; „ + 0,0033

3. 0,5141; „ + 0,0010

4. 0,5141; „ + 0,0000

Im Xylolbade: 5. 0,5128; „ - 0,0013

bei 137° C. 6. 0,5141; „ + 0,0013

7. 0,5148; „ + 0,0007

Im Diphenylaminbade: 8. 0,5141; „ - 0,0007

bei 280° C. 9. 0,5145; „ + 0,0004

10. 0,5148; „ + 0,0003

11. 0,5156; „ + 0,0008

12. 0,5166; „ + 0,0010

13. 0,5178; „ + 0,0012

14. 0,5183; „ + 0,0005

15. 0,5194; „ + 0,0011

16. 0,5198; „ + 0,0004

17. 0,5203; „ + 0,0005

18. 0,5207; „ + 0,0004

19. 0,5216; „ + 0,0009

20. 0,5216; „ + 0,0

21. 0,5216; „ + 0,0

Zur Bestätigung der Resultate von Mond, Ramsay und Shields wurde die Mehraufnahme von Sauerstoff durch Platin beim Erhitzen von Mohr im Sauerstoffstrome bei 109°

(im Toluolbad), 137° (im Xylolbad) und 280° (im gemischten Diphenylaminbade) beobachtet. Die aus vorstehender Tabelle zu ersiehende Abnahme des Gewichts bei der jeweiligen ersten Wägung nach dem Wechsel der Temperatur ist auf einen weitem Verlust von Wasser durch die höhere Erhitzung zurückzuführen, welches vom Platinmohr mit grosser Zähigkeit, selbst noch bei 280°, festgehalten wird. Es wird dadurch allerdings unmöglich, die absolute Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zu ermitteln. Sicher wurden jedoch während des Erhitzens von 109—280° in sechs Wochen mehr als 0,5216 — 0,5098 = 0,0118 g = 2,3% Sauerstoff aufgenommen; denn das ist die Gewichtszunahme des erhitzten Mohrs, und dadurch ist die Oxydierbarkeit fein verteilten Platins durch Sauerstoff festgestellt.

Ein anderer Mohr (II), der mehrere Tage hindurch in ähnlicher Weise nur im Diphenylaminbade erhitzt wurde, hatte nach Abzug von Wasser einen Glühverlust von 2,2%. Es wurde auch versucht, bei 280° das aus Mohr durch Glühen erhaltene körnige metallische Platin im Sauerstoffstrom zu oxydieren, und auch hier wurden in etwa einer Woche von 0,5922 g Platin ganz allmählich 0,0048 g = 0,8% Sauerstoff aufgenommen.

Von diesem stark oxydierten Platinmohr I, der noch 1% Wasser enthielt, liessen sich, auf metallisches Platin berechnet, mit konz. Salzsäure 12% ausziehen, bestimmt durch Glühen des eingedampften Auszuges, die daher als Oxyd vorhanden gewesen sein müssen.

I. Angew.: 0,2216 g Mohr; H₂O: 0,0029; ungelöst. met. Platin: 0,1890; gel. met. Platin: 0,0262 = 12%.

Der aufgenommenen Menge Sauerstoff entsprechend wäre eine grössere Löslichkeit — etwa 25% — zu erwarten, wenn der gesamte Sauerstoff in Form löslichen Monoxyds vorhanden wäre; denn dieses enthält 7,6% Sauerstoff, und um 2,3% hatte das Gewicht während des Erhitzens zugenommen. Ein

Teil des bei hoher Temperatur aufgenommenen Sauerstoffs ist aber als Platindioxyd vorhanden, das aus Monoxyd unschwer sich bildet und; wie noch gezeigt werden wird (s. S. 87), nach dem Erhitzen im Diphenylaminbade in verd. und konz. Salzsäure ganz unlöslich ist. Dass noch ein in Salzsäure unlösliches Oxyd im Rückstande bleibt, lässt sich direkt dadurch zeigen, dass derselbe nach dem Auswaschen zwar kaum auf Jodwasserstoff, wohl aber auf Diphenylamin in konz. Schwefelsäure bläuend, also oxydierend wirkt, während in Wasserstoff geglühter Mohr hierbei ohne Wirkung ist.

Ein Mohr (III), der lange auf dem Wasserbade der Luftoxydation ausgesetzt war, hatte eine Löslichkeit in Salzsäure von 18% an metallischem Platin.

III. a. Ang.; 0,2517 g Mohr; gel. met. Platin: 0,0456=18,1%;
gesamter Glühverlust: 2,7%.

b. Ang.: 0,2470 g Mohr; gel. met. Platin: 0,0432=18%;
gesamter Glühverlust: 2,9%.

Der Glühverlust wurde durch scharfes Erhitzen erst in Luft, dann in Wasserstoff bestimmt. Das Platin sintert danach stark, backt sogar zusammen und sieht ganz metallisch aus.

Ein anderer Mohr (IV) wurde, nach der Oxydation an der Luft auf dem Wasserbade, einige Stunden auf 280° erhitzt, und sein Wassergehalt bei dieser Temperatur und der aus dem Rückstande sich ergebende Glühverlust, gleichzeitig mit der Löslichkeit in Salzsäure, bestimmt. Dazu wurde eine besondere Portion (a_2 und b_2) in Kohlendioxyd zur Austreibung des Wassers geglüht.

IV. a.₁ Ang.: 0,5067 g Mohr; ungel. met. Platin: 0,4208; gel. met. Platin: 0,0764=15,5% (gesamter Glühverl. 1,9%).

b.₁ Ang.: 0,2892 g Mohr; ungel. met. Platin: 0,2395; gel. met. Platin: 0,0442=16,1% (gesamter Glühverl. 1,9%).

a.₂ Ang.: 0,2422 g Mohr; H₂O: 0,0019=0,8% (Glüh-rückstand: 0,2383 g; Glühverlust ohne H₂O: 0,85%).

IV b₁ Ang.: 0,1924 g Mohr; H₂O: 0,0027 = 1,4^o/_o (Glührückstand: 0,1882 g; Glühverlust ohne H₂O: 0,80^o/_o).

Der Glühverlust ist hier etwas zu niedrig ausgefallen gegenüber III, da Mohr IV zwecks Wasserbestimmung in Kohlendioxyd geglüht wurde, nicht in Wasserstoff, wie Mohr III, und in Kohlendioxyd der Sauerstoff erst bei viel höherer Temperatur völlig entweicht, die im Verbrennungsofen schwer zu erreichen ist. Ein Versuch, aus einem andern sehr aktiven Mohr (V), den Sauerstoff im Kohlendioxydstrom auszutreiben und über Kali aufzufangen, ergab nur 0,55^o/_o Sauerstoff. In Wasserstoff geglüht entstand ein Gewichtsverlust von 2,8^o/_o. V₁ Ang.: 0,9217 g Mohr; in HCl unlösl. met. Platin: 0,7201; gelöst. met. Platin; 0,1348 = 15,5^o/_o.

V₂ Ang.: 0,9212 g Mohr; H₂O: 0,0162 g = 1,76^o/_o; Glührückstand: 0,8790; Glühverl. ohne H₂O: 2,8^o/_o.

Bei einem weiteren Mohr (VI) war die direkt als Gas im Kohlendioxydströme durch heftiges Glühen erhaltene Sauerstoffmenge etwas grösser.

VI. a. Ang.: 0,2890 g Mohr; Sauerstoff: 0,0026 g = 0,9^o/_o. gesamter Glühverlust: 1,46^o/_o.

b. Ang.: 0,2430 g Mohr; Sauerstoff: 0,0020 g = 0,8^o/_o. gesamter Glühverlust: 1,44^o/_o.

Nach dem Herauslösen des Oxyds mit Salzsäure zeigten sich im gleichen Mohr nur Spuren Sauerstoffgas beim Glühen:

VI. c. Ang.: 0,355 g Mohr; Sauerstoff: 0,0006 g = 0,019^o/_o; gesamter Glühverlust: 0,42^o/_o.

Wie bei Mohr V, so wurde auch bei den folgenden Präparaten neuer Herstellung (VII und VIII) die gleiche Erfahrung gemacht, dass erst beim Glühen in Wasserstoff ein letzter kleiner Teil des Mohroxyds zersetzt wird.

VII. Ang.: 1,4051 g Mohr; H₂O: 0,0087 = 0,62^o/_o; Glührückstand: 1,3648 g; Glühverlust ohne H₂O: 2,3^o/_o.

VIII. a. Ang.: 1,0724 g Mohr; H₂O: 0,0062 = 0,60^o/_o; Glührückstand: 1,0409 g; Glühverlust ohne H₂O: 2,7^o/_o.

Die so erhaltenen Glühverluste wurden aber nicht nur durch Sauerstoff verursacht. O. Loew¹⁾ hat bereits organische Substanz in diesem Mohr vermutet. Die von Zeise²⁾ und Precht³⁾ beobachtete Verpuffung beim Erhitzen des Mohrs ist ihrer Verbrennung durch das Platinoxid oder -peroxyd zuzuschreiben. Es wurde daher bei einem neuen Versuch mit Mohr (VIII) durch Glühen in Luft die Kohlensäure im vorgelegten Kali zugleich bestimmt:

VIII. b. Ang.: 1,1352 g Mohr; H_2O : 0,0073 = 0,65%; CO_2 : 0,0091 = 0,8%; Glührückstand: 1,0999; Sauerstoff: 1,6%.

Ein Mohr (IX), der nicht sehr lange auf dem Wasserbade erhitzt war, ergab mehr Wasser, weniger Sauerstoff, aber gleich viel Kohlensäure wie VIII. Gleichzeitig wurde die Löslichkeit in Salzsäure bestimmt.

IX.₁ Ang.: 0,8574 g Mohr; H_2O : 0,0117 = 1,35%; CO_2 : 0,0068 = 0,8%; Glührückstand: 0,8296; Sauerstoff: 1,1%.

IX.₂ Ang.: 0,8574 g Mohr; ungelöstes Metall: 0,7142 g; gelöstes Metall: 0,1154 = 13,5%.

Die bisher mitgeteilten Analysen belegen: Die Aufnahme von Sauerstoff bis zu 2,3% (I u. II), das zähe Festhalten des Wassers noch bei 280° (I u. IV), die teilweise Unlöslichkeit des hoch erhitzten Mohroxides in Salzsäure (I), die fast völlige Löslichkeit des nicht erhitzten (VI), die bis zu 18% des Mohrs beträgt (III), die schwierige Austreibbarkeit des Sauerstoffs in Kohlendioxyd (IV) und die Gegenwart organischer Substanz, entsprechend 0,8% CO_2 (VIII u. IX).

Durch diese gefundenen 0,8% CO_2 wird es fraglich, wieviel des gefundenen Wassers der Präparate I—IX als solches im Mohr vorhanden, und wieviel beim Glühen erst

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 290.

²⁾ Pogg. Ann. 21, 498.

³⁾ Z. f. analyt. Chem. 18, 510; s. a. Berz. J. B. 4, 70; 7, 181; 15, 152 u. 16, 107.

aus dem Wasserstoff der organischen Substanz gebildet war. Es wird weiter fraglich, wieviel des gefundenen Glühverlustes auf den aufgenommenen Sauerstoff kommt, da der Sauerstoffgehalt der organischen Verbindung nicht bekannt ist. Die bei Mohr VI direkt, und bei Mohr VIII u. IX indirekt gefundenen Mengen aufgenommenen Sauerstoffs — 0,8; 0,9; 1,6 u. 1,1 % — stellen jedoch Mindestzahlen dar unter der freilich unzutreffenden Annahme, dass der Kohlenstoff als CO_2 , der Wasserstoff als H_2O im Mohr vorhanden ist. Es ist aber selbstredend unmöglich, aus dem so gefundenen Sauerstoffgehalt und der Löslichkeit des Mohrs in Salzsäure zu berechnen, wieviel Sauerstoff in dem gebildeten und gelösten Platinoxid vorhanden ist. Sowohl Platinoxidhydrat als Platinoxidhydrat lösen sich in Salzsäure, und das zur Hydratbildung nötige Wasser ist zum Teil jedenfalls im Mohr vorhanden. Es ist von vornherein unwahrscheinlich, dass das ockergelbe Oxydhydrat im Mohr vorhanden ist — das Oxyd ist zwar schwarz, aber völlig unlöslich in Salzsäure (s. S. 87) —, Oxydul und sein Hydrat sind dagegen schwarz, und letzteres ist leicht löslich in Salzsäure; auch die Wärmebildung bei der Sauerstoffaufnahme spricht nach Mond, Ramsay und Shields für Oxydulhydrat. Ein direkter Nachweis dafür fehlt jedoch noch.

Es muss zu diesem Zwecke mit einem Mohr operiert werden, der keine organische Verunreinigung enthält. Den reinsten Mohr liefert das nach G. Bredig¹⁾ durch Zerstäuben von Platinelektroden im elektrischen Lichtbogen unter Wasser erhaltene Platinsol nach seiner Koagulierung beim Kochen. Es entstehen aber dabei nur so geringe Mengen, dass nach einigen Versuchen diese Methode verlassen wurde. Aus reinem umkristallisierten Kaliumplatinchlorid wurde dann nach S mit h²⁾

¹⁾ Anorganische Fermente, Leipzig 1901, S. 25.

²⁾ J. B. 1872, 277.

durch Reduktion im Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur ein schwarzes Pulver erhalten und sorgfältigst durch Auswaschen von Chlorkalium befreit. Freilich ist dieser Mohr (X) weit weniger fein verteilt als der nach Löw dargestellte, seine Oxydation an der Luft auf dem Wasserbade erfordert mehrere Tage, und selbst dann nimmt er nicht soviel Sauerstoff auf wie jener. Sein Wassergehalt ist der gleiche, wie der von Präparat VI u. VII, und die Wassertröpfchen können hier wie dort beim Glühen im Rohr als Beschlag wahrgenommen werden.

X1a. Angew.: 2,5368 g Mohr; $H_2O : 0,0169 = 0,65\%$; Glührückst.: 2,5057; Sauerstoff: 1,2%.

1b. Angew.: 0,5906 g Mohr; $H_2O : 0,0039 = 0,66\%$; Glührückst.: 0,5803; Sauerstoff: 1,1%.

Zwei andere Proben dieses Mohrs (X,2) wurden fünfmal bei Luftabschluss im Kohlensäurestrom mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die durch ein dreifaches getrocknetes und gewogenes Filter — um die feinen Platinstäubchen zurückzuhalten — filtrierte Lösung eingedampft und geglüht. Es waren, auf metallisches Platin bezogen, von den beiden Proben 7,9 beziehentlich 6,2% Metall gelöst worden. In der Hauptmenge des ungelösten Teils wurde Wassergehalt und Sauerstoff bestimmt, ungelöstes metallisches Platin und zugehöriger Sauerstoff auf die Gesamtmenge berechnet und zusammen von der für die Analyse angewandten wasserfreien Mohrsubstanz abgezogen. Diese Differenz vom angewandten wasserfreien Mohr und ungelöst gebliebenen wasserfreien Mohr ist der gelöste wasserfreie Mohr, aus dem sich nach Abzug des gelösten Platins der daran gebunden gewesene Sauerstoff ergibt:

Angew. Mohr; wasserfreier Mohr;

X2a. 2,5537 g; 2,5537 — 0,0169 $H_2O = 2,5368$;

X2b. 0,6646 g; 0,6646 — 0,0044 = 0,6602;

ungel. wasserfreier Mohr:

$$\text{X2 a. } 2,3512 \text{ Pt} + 0,0097 \text{ H}_2\text{O} + 0,0193 \text{ O}_2 = 2,3705;$$

$$\text{X2 b. } 0,6041 \text{ Pt} + 0,0039 \text{ H}_2\text{O} + 0,0047 \text{ H}_2\text{O} = 0,6088;$$

gel. wasserfr. Mohr: gel. met. Pt:

$$\text{X2 a. } 2,5368 - 2,3705 = 0,1663; 0,1545 = 6,2\%;$$

$$\text{X2 b. } 0,6602 - 0,6088 = 0,0514; 0,0474 = 7,9\%;$$

an Pt gebundener Sauerstoff:

$$\text{X2 a. } 0,1663 - 0,1545 = 0,0118 = 7,1\%.$$

$$\text{X2 b. } 0,0514 - 0,0474 = 0,0040 = 7,8\%.$$

Da Platinoxydul (PtO) 7,6% Sauerstoff enthält, so ist anzunehmen, dass die von Salzsäure gelösten 6,2 und 7,9% Platin in der Oxydulstufe vorhanden waren, und da die vorhandene Menge Wasser — $\frac{2}{8}\%$ — sich wie chemisch gebundenes Wasser verhält — nach Mond, Ramsay und Shields¹⁾ auch bei jeder gegebenen Temperatur konstant ist —, und der für das Platinhydroxydul (mit etwa 8% H₂O) notwendigen Wassermenge entspricht, so ist es auch wahrscheinlich, dass das gelöste Oxydul als Hydrat vorhanden war, weil sich das Hydrat ungleich leichter löst als das wasserfreie Oxydul. Gerade wie von diesem, so werden auch von dem ungelöst gebliebenen Mohr, der noch eine beträchtliche Menge chemisch gebundenen Sauerstoffs enthält — der ungelöste Rückstand von Xa enthielt noch $\frac{8}{5}$ des ganzen aufgenommenen Sauerstoffs — beim Kochen mit konz. Salzsäure neue Mengen Platin in Lösung gebracht.

Mit Sicherheit geht aus den bisher mitgeteilten Thatsachen hervor:

1. dass Platin in feiner Verteilung oxydierbar ist,
2. dass es sich durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, also nicht äusserer Energiezufuhr zur Überwindung chemischen Widerstandes bedarf,

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 19, 25.

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 Platinoxydulhydrat 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