

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins**

**Wöhler, Lothar**

**1901**

1. Verhalten des Platinmohrs und Platinschwamms

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

chemische Mitwirkung des Mohroxyds bei dieser Reaktion und lässt auch hierin eine grosse Ähnlichkeit zwischen Oxydul und Mohroxyd erkennen. Im Zusammenhang damit und mit den vorhergenannten Versuchen sind dann alle bekannten Platinoxide bezüglich ihrer Eigenschaften mit dem Mohroxyd verglichen worden, wobei sich herausstellte, dass überhaupt nur zwei Oxide des Platins, das Oxydul,  $PtO$ , und das Platindioxyd,  $PtO_2$ , existieren, und dass allein das Oxydul, oder besser das Oxydulhydrat, in Aussehen und Eigenschaften dem Oxyd des Platinmohrs sehr ähnlich ist.

Bei einigen Reaktionen tritt indessen ein sehr deutlicher Unterschied zwischen beiden hervor, der zur Annahme eines stärker oxydierenden Oxydes im Mohr neben Platinoxidul führt und seine Erklärung findet durch Übertragung der Engler'schen Theorie einer Peroxydzwischenbildung bei Oxydationen auf die Platinkatalyse des Knallgases und des Hydroperoxyds. In einer Schlussbetrachtung wird diese Möglichkeit dann eingehende Erörterung finden.

## I. Verhalten des Platinmohrs<sup>1)</sup> und Platinschwamms.

### a. Platinmohr-Darstellung.

Der Metallmohr wurde nach O. Loews<sup>2)</sup> Vorschrift dargestellt aus 25 g Platinchlorid, 35 g (45 %igen) Formaldehyd und 25 g Natron (aus Metall). Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen an der Luft bläut der Mohr neutrale Jodkaliumstärke, und zwar umsomehr, je länger derselbe der Luft ausgesetzt, und besonders stark, wenn er lange Zeit bei Wasserbadtemperatur an der Luft getrocknet war. Die Reaktion wird beim Ansäuern mit Schwefelsäure unvergleichlich stärker, ein Zeichen, dass zwei verschiedene Oxide darin vorhanden sind.

<sup>1)</sup> Über die Schreibweise „der Platinmohr“, nicht „das Platinmoor“ vergl. Gerdes, Chem.-Ztg. 22 I, 57.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 23, 289.



Bei der Mohrdarstellung wird nach Zugabe des Alkalis zum klaren Gemisch von Platinchlorid und Formaldehyd die ganze Flüssigkeit allmählich dunkel bis tiefschwarz und setzt sich nur sehr langsam ab, schneller beim Durchleiten von Sauerstoff. Die dem Luftzutritt ausgesetzte Oberfläche wird zu einer zusammenhängenden metallischen Haut, die zuweilen zerreisst und schwer niederfällt, worauf sich eine neue metallische Haut bildet u. s. f., so dass schliesslich das sehr fein verteilte schwarze Pulver von grösseren hautartig dünnen metallischen Platinblättchen durchsetzt ist. Bei Zusatz von zu wenig Alkali wurde einige Male keine Dunkelfärbung bemerkt, und erst nach Tagen schied die klare Lösung völlig metallische Platinhaut ab, frei von schwarzem Pulver. Bei Zugabe von grossem Alkaliüberschuss fällt dagegen das gesamte Platin sofort und als tiefschwarzes, aber weniger fein verteiltes Pulver aus, und ist frei von metallischen Blättchen.

Dass auf die Metallhautbildung der Sauerstoff der Luft von Einfluss ist, geht aus folgendem Versuch hervor. In dem in Fig. 1 Tafel I wiedergegebenen, auf S. 36 beschriebenen U-Apparat wurde mit Alkali das Platin ausgefällt, nachdem er zuvor mit Wasserstoff gefüllt war. Die Lösung färbte sich ebenfalls tiefschwarz und setzte sich auch allmählich ab — Erwärmung, wie sie bei Darstellung an Luft zu beobachten ist, trat hierbei nicht ein — die darüber stehende Flüssigkeit blieb aber drei Wochen hindurch undurchsichtig schwarz, ohne dass eine Spur metallischer Haut sichtbar wurde. Sobald man am unteren vordern Hahn die schwarze Flüssigkeit abliess und der Luft aussetzte, wurde sie an der Oberfläche sofort metallisch, und nach 3—4 Stunden war über dem schwarzen, von Metallblättchen durchsetzten Niederschlag eine klare gelbe Lösung. Da der Mohr weder, noch die Blättchen gleich nach dem Auswaschen auf Jodkalium reagieren, so vermute ich, dass die Oberfläche sich oxydiert, zugleich dadurch zur zusammen-



hängenden Haut wird, die aber durch den Aldehyd sich wieder zu Metall reduziert. Nach kurzem Stehen an der Luft nimmt dies, wenn es gut ausgewaschen ist, Sauerstoff auf und reagiert nunmehr auf Jodkalium.

Noch eine weitere Beobachtung, die ich gelegentlich der Mohrdarstellung machte, möchte ich erwähnen. Wird die tiefschwarze Platinflüssigkeit, welche drei Wochen im Wasserstoff gestanden hat und nicht mehr viel Platin enthält, mit Äther im Scheidetrichter geschüttelt, so setzt sich das gesammte Platin augenblicklich als scharf abgegrenzte Haut zwischen Äther und wässriger Flüssigkeit ab, die beide hell und völlig klar sind. Die schwarze Lösung wird aber auch beim Kochen mit Salzsäure völlig klar, und das Platin löst sich auf — ohne Säure scheidet sich Platin als Mohr ab —, so dass die Löw'sche Annahme einer organischen Platinverbindung darin nicht unwahrscheinlich ist. Auch mit Essigsäure scheidet sich aus der schwarzen Lösung Platin ab.

b. Verhalten gegen Jodkalium.

Der an der Luft auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzte Platinmohr ist sehr aktiv. Er oxydiert, was Schönbein bereits fand, Indigo, Guajak tinktur und auch, wie ich erwähnte, entgegen Schönbein<sup>1)</sup>, neutrales Jodkalium. Platinschwamm giebt die Jodstärkebläuung nur schwach, heftig vor dem Gebläse geglühter gar nicht. Die Eigenschaft der Jodstärkereaktion verliert der Mohr durch vierstündiges Erhitzen auf 260° in einem mit Kohlendioxyd gefüllten und dann evakuierten Gefäss nicht. Durch sehr häufiges Waschen mit kaltem und heissem Wasser verschwindet die Reaktion ebenfalls nicht, wohl aber nach stundenlangem Kochen mit Wasser. Ob dies durch einfache Dissoziation der Sauerstoffverbindung geschieht, oder durch Umlagerung, also innere Oxydation, muss dahin gestellt bleiben.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. (1) 105, 207 Anm.



Nach mehrtägigem Stehen des trockenen Mohrs an der Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt er die Reaktion wieder von neuem.<sup>1)</sup> Salpetrigsäure war im Waschwasser in keinem Falle nachweisbar.<sup>2)</sup> Auch durch Erwärmen mit Natron verliert der Mohr seine Reaktion auf neutrales Jodkalium, nicht die auf saures; doch ist auch hier bei im Filtrat weder Salpetrigsäure noch Hydroperoxyd nachweisbar. Die Prüfung wurde mit Ferrosulfat, Permanganat, Indigo und dem jüngst von Erdmann<sup>3)</sup> empfohlenen amidonaphtoldisulfosauren Natron ( $C_{10}H_4.OH.NH_2.[SO_3.Na_2]$ ) vorgenommen, das auf Nitritmengen, die Jodkaliumstärke kaum noch bläuen ( $\frac{1}{100}$  mg), mit deutlich roter Farbe reagiert. Die Diphenylaminreaktion darf nicht benutzt werden, da sie auch von Platinoxiden bewirkt wird, und die äusserst fein verteilten Oxyde in Spuren, die mit blossen Auge nicht erkennbar sind, durch ein doppeltes gehärtetes Filter auch nach mehrmaligem Auskochen hindurchgehen, und nun nach einiger Zeit das Diphenylamin schwach bläuen. Nicht fein verteiltes Platin, wie Schwamm, oder mit Salzsäure, besser durch Glühen, inaktivierter Mohr, gehen nicht durch das Filter, und ihre beim Auskochen mit Wasser erhaltene Filtrate geben daher mit Diphenylaminschwefelsäure keine Bläuung, sie selbst reagieren damit in der Masse, als sie noch Oxyd enthalten. Durch Destillation von 0,36 g eines sehr aktiven Mohrs mit Essigsäure im Kohlendioxidstrome nach Fresenius<sup>4)</sup> konnte im Destillat Salpetrigsäure mit Permanganat, Jodkalium und Phenylendiamin ebenso wenig nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> Die Jodausscheidung verschwindet wieder, wenn sie nur schwach ist, vielleicht infolge Absorption durch Platin (s. S. 37) oder weiterer Oxydation des Jods zu Jodsäure durch Peroxyd, wie es auch z. B. durch Persulfat (Chem. Centralbl. 1901 I, 558) geschieht.

<sup>2)</sup> vergl. dazu Löw, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1443.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 33, 210.

<sup>4)</sup> Z. f. analyt. Chem. 12, 427.



Durch mehrtägiges Stehen über Natronkalk im evacuierten Exsiccator wird der Mohr in seiner Reaktion nicht verändert. Die oxydierende Wirkung gegen Jodwasserstoff bleibt selbst nach tagelangem Kochen mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure unverändert stark.<sup>1)</sup>

c. Verhalten gegen Säuren.

Die Schwefelsäure vermag dem Mohr (0,1 g) Platin nur in minimalsten Spuren zu entziehen — Platinschwamm giebt nichts ab —, so dass, nach dem Verdampfen des Filtrats und Lösen des geglühten Rückstandes in Königswasser, mit Zinnchlorür nur sehr schwache Gelbfärbung eintritt, kolorimetrisch etwa  $\frac{2}{100}$  mg Platin in 15 ccm Lösung entsprechend, während schon  $\frac{1}{10}$  mg Platin bei dieser schärfsten Platinreaktion rote Färbung erzeugt. Bei der mehrfachen Wiederholung dieser Operation wurden übrigens niemals auch nur die geringsten Spuren Platin mehr gelöst, obwohl die Reaktion gegen saures Jodkalium unverändert und die gegen neutrales nur dann verschwunden war, wenn man mit Schwefelsäure längere Zeit gekocht hatte. Die sehr geringen Mengen Platin im ersten Schwefelsäurefiltrat mögen daher mit der Oxydation des Platins nichts zu thun haben und sind infolge feinsten Verteilung durch das Filter gegangen.

Verdünnte Salzsäure dagegen löst beträchtliche Mengen, 10—15%, aus dem aktiven Mohr. Die schwarze Suspension wird dabei sofort klar. Der nicht lösliche Rückstand enthält kein fein verteiltes Platin mehr, er ist grobkörnig, kompakt, und setzt sich aus der klaren gelben Lösung sofort schwer zu Boden, das fein verteilte Platin war oxydiert und wurde fortgelöst. Der von löslichem Oxyd befreite Rückstand wirkt daher auf saures Jodkalium nicht mehr

<sup>1)</sup> Beim Überleiten von Luft über schwach glühenden Platinmohr wird dagegen Salpetrigsäure gebildet, wie ich in Bestätigung der Versuche von Illosva (Ber. d. d. chem. Ges. 23. Ref. 86) fand.



und ist unlöslich in Salzsäure, wenn bei den Lösungsversuchen Sauerstoff völlig ausgeschlossen wird, was freilich ziemlich schwierig ist, weil die Salzsäure Luft enthält und bei Einwirkung dieser sehr leicht Platin von Salzsäure gelöst wird. Der Versuch wurde in dem schon erwähnten U-Apparat, Fig. 1, Tafel I, vorgenommen und zwar im Salzsäurestrom, der über das in Wasser suspendierte Platin geleitet wurde, welches Wasser vorher mit Salzsäure unter Kochen gesättigt war. Auch Schwefligsäure löst bei schwachem Erwärmen Platin aus dem Mohr, und grobkörniges, inaktives, unlösliches Platin bleibt, wie nach der Behandlung mit Salzsäure, zurück.

Verdünnte Salpetersäure löst ebensowenig Platin aus Mohr wie Schwefelsäure, und geradeso verhält sich reine chloridfreie Salpetrigsäure. Konz. Salpetersäure oxydiert Platinmohr, Platinschwamm weniger leicht, aber ein wenig selbst blankes Platinblech.<sup>1)</sup> Wird mit Salzsäure oft ausgekochter und gegen Jodkalium völlig inaktiver Mohr in Kohlendioxyd mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Kohlendioxyd mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) erwärmt, so enthält er Oxyd und giebt nach dem Auswaschen bei Luftabschluss kräftige Jodstärkereaktion. Der vorher körnige Mohr sieht nach dieser Operation wieder fein verteilt und mohrig aus. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes geschah hier, wie im Folgenden, durch Glühen in einem Glaser'schen Verbrennungsöfen im Luftstrom. Vorhandenes Wasser wurde durch vorgelegtes Chlorcalcium absorbiert. Der letzte schwer entfernbare Rest Sauerstoff im Platin durch nachfolgendes Glühen im Wasserstoff entfernt, der Gewichtsverlust des Mohrs durch Wägen des metallischen Rückstandes bestimmt: Angew.: 0,5031 g Mohr; H<sub>2</sub>O: 0,0024; met. Platin: 0,4963; Sauerstoff; 0,0044 = 0,87%.

<sup>1)</sup> Die Zersetzung von Salpetersäure durch Platin, selbst unter 0°, ist Schönbein (J. pr. Chem. (1) 57, 62) bereits



In Wasserstoff geglühter Mohr, also gesintertes Platin in Körnern, und natürlich auch Blech, geben zwar hierbei ebenfalls deutliche Reaktion, ihr Sauerstoffgehalt ist aber nicht direkt wägbare. Es wird von Salpetersäure, wie von Luft, weit schwerer oxydiert, als fein verteilter Mohr.

Salpetrigsäure oxydiert gleichfalls Platin, und darauf beruht anscheinend die von Scheurer-Kestner<sup>1)</sup> konstatierte Löslichkeit des Platins in nitrithaltiger Schwefelsäure, welche die besonders starke Platinabnutzung bei Konzentration solcher Säure veranlasst. Reine konz. Schwefelsäure löst Platinmohr nur wenig, umsomehr, je stärker es oxydiert ist. Die Jodstärkereaktion des aktiven Mohrs ist hier, wie nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, unverändert stark. Der in salpetersaurer Lösung durch Elektrolyse von Platinnitrat erhaltene kathodische Metallniederschlag wird, wie ich fand, durch Stromumdrehen ebenfalls oberflächlich schwach oxydiert.

#### d. Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Durch Einwirkung vieler organischer Substanzen verliert Platinmohr seine Reaktion auf neutrales Jodkalium, beim Kochen damit auch die auf saures Jodkalium, z. B. durch Stärke. Daher tritt die Bläuung nicht auf, wenn man zuerst den Mohr mit viel Stärke umschüttelt, und dann erst Jodkalium hinzufügt. Ebenso erfolgt völlige Reduktion durch Rohrzucker, Oxalsäure, Alkohol, Aether, Harnstoff und Schwefelkohlenstoff, und der Platinmohr nimmt dabei das körnige Aussehen an, wie das bei Behandlung des Mohrs mit Salzsäure zurückbleibende Platin, allerdings nicht so auffallend wie dort, und der Rückstand oxydiert sich auch leichter wieder, schon an der Luft nach einigen Stunden, weil das fein verteilte Metall nicht fortgelöst, nur

<sup>1)</sup> J. B. 1881, 361.



reduziert wurde. Durch Zufall beobachtete ich, dass auch Kautschuk mit konz. Schwefelsäure sofort inaktiv macht und den Mohr ganz körnig verändert. Das Platin ist darauf völlig unlöslich in Salzsäure.

Ammoniak entwickelt beim Kochen mit Platinmohr Stickstoff, wie mit manchen Peroxyden, z. B. Natriumperoxyd.<sup>1)</sup> In dem U-Apparat, Tafel I Fig. 1, wurde Mohr mit konz. Ammoniak erwärmt, und das entwickelte Gas nach dem Auswaschen des Ammoniaks mit kohlenensäurehaltigem Wasser durch Kohlendioxyd in eine angeschliffene Messröhre geleitet. 2 g Mohr entwickelten hierbei 5 ccm Gas, von dem nach Absorption mit alkalischem Pyrogallol sich 4,3 ccm als Stickstoff erwiesen. Der inaktivierte Rückstand aktiviert sich auch hier schnell wieder an der Luft. Die gefundenen 0,7 ccm Sauerstoff entstammen wahrscheinlich absorbierter Luft, und da das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff in dieser nicht das der Atmosphäre ist, so lässt sich nicht bestimmen, wie viel Ammoniak zersetzt wurde, und kein Schluss ziehen auf die Menge der wirksamen Platinsauerstoffverbindung. Die Reaktion zeigt aber, dass solch höheres Oxyd vorhanden ist und zeigt zugleich, wie die von Schönbein<sup>2)</sup> gefundene, „katalytische“ Oxydation des Ammoniaks durch Permanganat in Gegenwart von Platinmohr sich erklären lässt.

Der Apparat bestand aus dem Norblad'schen Kohlendioxyd-Entwickler mit aufgeschliffener Waschflasche, aus dem U-Rohr und der angeschliffenen Schiff'schen Bürette mit Kali. Der U-Apparat besitzt an der Rückseite einen mit Schliffstößel versehenen Tubus zum Einfüllen und Ausleeren der Substanz, der in der Vorderseite unten befindliche Hahn dient zum Ablassen, die zwei aufgesetzten Scheidetrichter zum Zulassen von einwirkender und auswaschender Flüssigkeit. Durch die zwei Seitenhähne kann der Apparat

<sup>1)</sup> Dammer, anorg. Chem. II, 2, 122.

<sup>2)</sup> J. pr. Chem. (1) 75, 102.



mit Gasen angefüllt werden. Die Hähne sind zum besseren Verschluss mit schiefer Bohrung versehen. Das U-Rohr eignet sich vortrefflich, um mehrere Operationen nach einander — auch mit ätzenden Substanzen — bei völligem Luftabschluss vorzunehmen.

Arsenigsäure, mit Kaliumbicarbonat alkalisch gemacht, wird von Platinmohr, auch bei Luftabschluss, in ziemlich beträchtlichen Mengen unter Bildung von Arseniat oxydiert, nicht nur, wie Mulder und van der Meulen<sup>1)</sup> zeigten, durch direkte Übertragung des Luftsauerstoffs. Etwas Platin geht hierbei in Lösung.

a. 0,1849 g Mohr oxydierten in 1 Tage 50,9 ccm  $\frac{1}{100}$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 104 ccm, ca. 2,1% O<sub>2</sub> entsprechend.

b. 0,2959 g Mohr oxydierten in 8 Tagen 92,5 ccm  $\frac{1}{100}$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 104 ccm im Sonnenlicht, ca. 2,5% O<sub>2</sub> entsprechend.

c. 0,2885 g Mohr oxydierten in 8 Tagen 89,8 ccm  $\frac{1}{100}$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 100 ccm im Dunkeln, ca. 2,5% O<sub>2</sub> entsprechend.

d. 0,1862 g Mohr oxydierten in 8 Tagen 57,5 ccm  $\frac{1}{100}$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 100 ccm im Sonnenlicht, ca. 2,5% O<sub>2</sub> entsprechend.

e. 0,1917 g Mohr oxydierten in 14 Tagen 70 ccm  $\frac{1}{100}$  As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 104 ccm im Sonnenlicht, ca. 2,9% O<sub>2</sub> entsprechend.

Die Versuche wurden in völlig (ohne Luftblase) gefüllten Glasstöpselflaschen unter öfterem Umschütteln vorgenommen, der Überschuss der Arsenigsäure mit  $\frac{1}{100}$  Jodlösung zurücktitriert. Man muss dabei Sorge tragen, dass kein Platin durchs Filter in den zur Titration angewandten aliquoten Teil der Arsenigsäureflüssigkeit übergeht, weil fein verteiltes Platin  $\frac{1}{100}$  Jodlösung absorbiert. Die gefundenen Mengen aktiven Sauerstoffs sind jedoch trotz der gut übereinstimmenden Zahlen zu hoch, da beim nachfolgenden Erwärmen von Probe e im Wasserbade auch noch der Rest unveränderter Arsenigsäure alsbald verschwand, und auch nach

<sup>1)</sup> J. B. 1883, 331.



erneutem Zusatz von 25 ccm  $\frac{1}{100}$   $\text{As}_2\text{O}_3$  und Erwärmen im Kohlendioxidstrome auf dem Wasserbade einige Stunden hindurch der erste Tropfen Jod die zugefügte Stärke blau färbte. Da die gleichzeitig bestimmte Selbstoxydation der Arsenigsäure in der Wärme bei Luftabschluss nur gering ist, so wird die weitere Untersuchung der interessanten Beobachtung die Zersetzung der Arsenigsäure durch metallisches Platin unter Arsenidbildung in Betracht ziehen müssen, wie sie beim Glühen von Platin und Arsenik bereits konstatiert ist.<sup>1)</sup> Der Mohr reagierte trotz der grossen Menge verbrauchter Arsenigsäure noch auf saures Jodkalium, aber nicht mehr auf neutrales, war auch nicht mehr mohrartig fein verteilt, sondern setzte sich körnig ab aus der klaren, vorher mohrig-schwarzen Flüssigkeit, wie nach der Behandlung mit Salzsäure.

Zum Vergleich dieser Reaktion mit derjenigen der Einwirkung von Mohr auf Arsenigsäure bei Gegenwart von Luft, und der Oxydation der Arsenigsäure durch Luft ohne Platin wurden nebeneinander folgende drei Versuche ausgeführt.

1. 0,5 g Mohr wurden auf dem Wasserbade in völlig gefüllter zugestöpselter Flasche, also bei Luftabschluss, zwei Tage lang erhitzt. Verbraucht waren 150 ccm  $\frac{1}{100}$   $\text{As}_2\text{O}_3$  von 500 ccm.

2. 0,5 g Mohr wurden in einer gleichgrossen offenen Flasche auf dem Wasserbade erhitzt, und es wurde, nach Ergänzung des verdampften Wassers, gefunden, dass schon nach vier Tagen die Arsenigsäure sich oxydiert hatte.

3. Die gleiche Menge Arsenigsäure wurde in offener Flasche ohne Mohr erhitzt, und hierbei nach fünf Tagen gefunden, dass sie um 75 ccm vermindert war.

Daraus geht hervor, dass auch unter Luftabschluss Mohr Arsenigsäure zu oxydieren vermag, ohne dass sich für die oxydierte Menge enge Grenzen finden liessen, dass,

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, anorg. Chem. III, 1192.



um diese Grenzen festzustellen, vor allem der leicht übertragbare Luftsauerstoff auszuschliessen ist, und bei niedriger Temperatur die Einwirkung vor sich gehen muss.

e. Der Einfluss der Oxydbildung bei der Katalyse und die Oxydierbarkeit des Platins.

Die Löslichkeit des Platins in Salzsäure, also sein Oxydgehalt, entspricht, wie vorauszusehen ist, seiner Wirkung auf Jodkalium. Es hängt aber auch von diesem Oxydgehalt die Wirkung des Platins auf Knallgas und die auf Hydroperoxyd ab. So kommt es, dass sehr heftig in Wasserstoff geglühter und daher oxydfreier Platinschwamm, der keine Jodstärkebläuung hervorruft, von Salzsäure nicht gelöst wird, auch Knallgas nicht zur Explosion bringt und auf Hydroperoxyd zu Beginn nur äusserst schwach einwirkt. Ebenso verhält sich der mit Salzsäure inaktivierte Mohr, der sich aber, weil er noch ziemlich fein verteilt ist, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade wieder oxydiert — bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam —, dann an Salzsäure wieder Platin abgiebt, Jodkaliumstärke bläut, auf Knallgas wirkt u. s. w. Auch unter Wasser oxydiert sich solcher Mohr im schnellen Sauerstoffstrome bald.

In Wasserstoff oder Kohlendioxyd geglühter Mohr, der in der Rotglut ganz und gar körnig und metallisch grau wird, ist völlig inaktiv und reagiert erst schwach nach dem Wiedererhitzen im Sauerstoff auf 200—300°, oder wenn er im Sauerstoff geglüht und darin erkalten gelassen wurde. Knallgas wird von solchem reaktivierten Platin, wenn auch langsam und ohne Explosion, vereinigt. Nach seiner Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Luftabschluss reagiert solch Platinpulver, obwohl nicht fein verteilt, stark auf Jodkalium und Knallgas, wie an der Luft oxydiertes fein verteiltes Mohrplatin.



Reines Platin in feiner Verteilung, z. B. Platinschwamm oder inaktiverer Mohr, amalgamiert sich beim Verreiben im Mörser oder beim Schütteln in einem Fläschchen leicht mit Quecksilber, aktiver Platinmohr dagegen trotz seiner noch feineren Verteilung nur sehr viel schwerer, und das entstehende Amalgam bedeckt sich dabei mit der schwarzen Haut des übrig gebliebenen Oxyds.

Die feine Verteilung spielt bei der Oxydation im allgemeinen eine Hauptrolle. Es ist ja bekannt<sup>1)</sup>, dass das bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstoff reduzierte und daher sehr fein verteilte Kupfer in wenigen Tagen an der Luft sich oxydiert, das stark geglühte aber, weil an den Rändern geschmolzen, gegen Luft unempfindlich ist. Während sich daher feinst verteilter Platinmohr sehr rasch an der Luft oxydiert, bedarf der durch Salzsäure von seinen feinsten oxydierten Teilchen befreite Mohr kurzen Erhitzens auf dem Wasserbade, der geglühte ganz metallische, aber noch verhältnismässig feinkörnige Mohr, und ebenso der metallgraue Platinschwamm der gleichen Operation, jedoch viel längere Zeit hindurch, oder des Erhitzens im Sauerstoff auf 150—200°, um einigermassen aktiviert zu werden. Platindraht oder gar Blech müssen wiederholt auf 300° und höher erhitzt und wieder abgekühlt werden, um an der Aussenseite sich so weit zu lockern, dass sie sich oxydieren können, saures Jodkalium, nicht aber neutrales, schwach bläuen und auf Knallgas, wenn auch erst bei 50° reagieren. Dass hier Oxydation vor sich geht, erhellt daraus, dass Draht bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff elektrisch indifferent bleibt, in der Rotglut aber polarisiert wird.<sup>2)</sup>

Danach wird es verständlich, dass Platinschwamm durch sehr starkes Glühen bis zur hellen Gelbglut, infolge völligen

<sup>1)</sup> Fehling's Handwörterbuch III, 1209.

<sup>2)</sup> Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover 1863, S. 261.



Verlustes von gebundenem Sauerstoff und feinteiliger Struktur, seine Wirkung auf Knallgas verliert, und dass der Platinmohr nur an der Oberfläche, wo die feine Verteilung vorhanden ist, oxydiert wird. Ein Körnchen Platinmohr bläut saure Jodkaliumstärke nur solange, bis die Oberfläche gelöst ist. Das zurückbleibende Stückchen Platin ist wirkungslos und bleibt es auch an der Luft, da es nicht fein verteilt und also nicht oxydierbar ist.

Es erklärt sich das daraus, dass bei dem fein verteilten Metall durch die geringe Reaktionswärme, welche bei der Oxydation sich entwickelt, die weitere Oxyation beschleunigt wird, da die feinen Teilchen der Wärmeleitung sehr grossen Widerstand entgegensetzen und dadurch die Temperatur steigern, ein Umstand, der auch bekanntlich das Schmelzen eines sehr feinen Platindrahtes im Bunsenbrenner gestattet. Die weit grössere Reaktionswärme des Eisens und Bleis ermöglicht eine Oxydation dieser Metalle auch in grösseren Stücken, ihre Oxyde sind aber dafür um so schwerer zersetzlich, und sie sind aus diesem Grunde keine so hervorragenden Sauerstoffüberträger wie das Platin.

Sicherlich wirken zugleich auch die bei feiner Verteilung vermehrten Kapillarkräfte günstig für die Platinoxidation, da verdichteter Sauerstoff lebhafter oxydiert als atmosphärischer.<sup>1)</sup> Unter 15 Atm. Druck bildet sich Silberoxyd bei 300°, das sich bei 250° und 1 Atm. Druck zersetzt.<sup>2)</sup> Sauerstoff von 100 Atm. Druck zeigte allerdings, wie ich durch Versuche in dem auf Tafel II, Fig. 6, abgebildeten Autoklaven feststellte, bei gewöhnlicher Temperatur noch keine wahrnehmbar vergrösserte Oxydationswirkung gegen Jodwasserstoff. Die Stärkebläuung war nach der Operation gerade so intensiv wie bei dem Parallelversuch, der im Sauerstoff bei gewöhnlichem

<sup>1)</sup> Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. S. 462.

<sup>2)</sup> Troost u. Hautefeuille, J. B. 77, 202; Le Chatellier, Z. f. phys. Chem. 1, 516.



Druck zu gleicher Zeit angestellt wurde, und neutrales Jodkalium wurde gar nicht verändert. Kupfer oxydiert sich bei Minderdruck sogar schneller als bei Atmosphärendruck im Sauerstoff. Dass indessen Gaskondensation nicht allein der Grund der Sauerstoffaktivierung ist, dafür zeugt die Notwendigkeit, Platindraht zwecks katalytischer Oxydation zuvor erst auf 200° zu erhitzen.

Durch Glühen verliert das Platin seine feine Verteilung, es sintert, Mohr mehr als der zusammenhängende, lockere, und daher die Wärme besser leitende Schwamm, der aber, weil er bereits bei der Darstellung geglüht ist, eben dieser Eigenschaft wegen, wie erwähnt, weit schwerer oxydierbar und daher weniger aktiv ist, als guter Mohr, dafür aber auch in der Verwendung — z. B. beim Döbereiner'schen Feuerzeug — besser zu handhaben und weniger gegen Temperatursteigerung empfindlich ist. Um daher eine einigermaßen feinteilige Struktur zu erhalten, ist seine Herstellung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. Ein sehr heftiges Glühen vor dem Gebläse macht ihn untauglich. Bei der starken exothermischen Reaktion der Wasserbildung genügt, dank der guten Leitfähigkeit des Schwamms, eine Spur Oxyd zur Beschleunigung weiterer Oxydation des Platins, wodurch sich infolge der vermehrten Wärme bei der Reduktion die Temperatur lokal so steigert, dass der Wasserstoff des Feuerzeugs sich entzündet. Dagegen wird ein Gemisch von  $\frac{2}{3}$  Kohlenoxyd und  $\frac{1}{3}$  Knallgas von dem gleichen Platinschwamm nicht nur nicht zur Explosion gebracht, sondern nicht einmal allmählich vereinigt, vielmehr völlig unverändert gelassen (s. S. 68) während es durch Mohr unter Feuererscheinung explodiert.

Für die Notwendigkeit der Mitwirkung des Oxyds bei den genannten Gaskatalysen, bezüglich für die zur Oxydation äusserst wichtige feine Verteilung bei dieser Reaktion spricht noch die weitere Thatsache, dass auch Kohlen-



oxyd und Sauerstoff, die durch Mohr sofort heftig reagieren, nicht beeinflusst werden von Schwamm, der sich also genau wie der von Oxyd durch Salzsäure befreite Mohr verhält (s. S. 67), d. h. wie schwer oxydierbares, weil zu wenig fein verteiltes metallisches Platin. Nach Dulong und Thénard<sup>1)</sup> sind Platinfeilspähne nur aktiv, wenn sie an der Luft gefeilt wurden, inaktiv, wenn dies unter Wasser geschah. Die abwechselnde Zersetzung und Wiederbildung von Oxyd geht aus folgender Beobachtung hervor. Bringt man durch fein verteilten, aber gegen Jodkalium inaktiven Mohr, wie er durch Behandlung mit Hydroperoxyd und Trocknen in Kohlendioxyd entsteht (s. S. 80), Knallgas zur Explosion — die Explosion ist hier weit weniger heftig und nicht momentan, wie bei oxydhaltigem Mohr —, so bläut er sofort nach der Reaktion deutlich saure Jodkaliumstärke, welche Fähigkeit durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernen ist, wie es von vielleicht entstandener Salpetrigsäure zu erwarten wäre. Auch Hydroperoxyd ist dabei nicht nachzuweisen. Dieselbe Reaktion, jedoch schwächer, wurde an Platinschwamm beobachtet.

Die bekannte katalytische Beschleunigung der Sauerstoffentwicklung aus schmelzendem Chlorat durch Platinmohr, ähnlich der Wirkung des Braunsteins,<sup>2)</sup> beruht ebenfalls auf wechselweiser Bildung und Zersetzung einer Platinsauerstoffverbindung. Andere poröse Substanzen, wie Sand, wirken nicht beschleunigend. In der That lässt sich am Schluss der Reaktion eine solche Verbindung dadurch erkennen, dass das vorher im Wasserstoffstrom inaktivierte Platin nach dem Auswaschen der Salze infolge der Oxydation stark auf saures Jodkalium, schwach nur auf neutrales, reagiert. Vielleicht hat auch die von Schönbein<sup>3)</sup> beobachtete Zersetzung der

<sup>1)</sup> Berz. J. B. 62, 65.

<sup>2)</sup> Vergl. dazu Hodgkinson u. Lowndes, ebenso Warren, Chem. Centralbl. 89 I, 125.

<sup>3)</sup> J. B. 1858, 56.

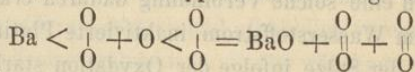


Jodsäure durch Mohr beim Kochen in solcher Oxydation ihren Grund.

Analog verläuft die von Schönbein<sup>1)</sup> und v. Mulder und van der Meulen<sup>2)</sup> beobachtete katalytische Zersetzung von Ozon durch Platinmohr zu molekularem Sauerstoff, nämlich unter Bildung und Zersetzung einer Zwischenverbindung. Wie Silber und Quecksilber<sup>3)</sup> durch Ozon oxydiert werden, die positiveren Metalle natürlich ebenfalls und zwar zu ihren höchsten Oxyden, so konnte auch am Platin eine Aufnahme von Sauerstoff beobachtet werden. Schönbein<sup>4)</sup> teilt bereits mit, dass Platin von Ozon kräftig negativ polarisiert wird, wie auch die Platinoxide sich negativ verhalten. Nach Meissner<sup>5)</sup> geschieht dies durch Haften von Ozon am Platin, den Übergang zur chemischen Verbindung, ein Ozonid, bildend. In Wasserstoff verschwindet die negative Polarisation, um positiv zu werden, beim Erhitzen verschwindet die Erscheinung gänzlich. Die Zersetzung muss nach meiner Meinung so verlaufen, dass die Entziehung von halb ge-

bundenen Sauerstoffmolekeln  $\begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix}$  unter Peroxydbildung er-

folgt bis zum Gleichgewicht, bei dessen Störung durch Temperaturerhöhung der Sauerstoff als Gas wieder entwickelt wird. Die Oxydation metallischen Platins zu Oxyd kann bei der nur teilweise feinen Verteilung hierbei nur beschränkt erfolgen. Alle Peroxyde basischer Metalle — Ba O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub> O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub> O<sub>2</sub> — zerstören Ozon ebenfalls<sup>6)</sup> und bilden Oxyde, was hier wahrscheinlich durch doppelte Umsetzung vor sich geht:



<sup>1)</sup> J. pr. Chem. (1) 98, 85.

<sup>2)</sup> J. B. 1882, 223.

<sup>3)</sup> Dammer, anorg. Chem. I, 405.

<sup>4)</sup> Bodländer, l. c. S. 444.

<sup>5)</sup> l. c. S. 186.

<sup>6)</sup> Schöne, Lieb. Ann. 195, 239.



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°