

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins**

**Wöhler, Lothar**

**1901**

[Text]

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

## II. Die pseudokatalytische Stoffübertragung des Platins.

An den klassischen Beispielen der Katalyse, der Knallgasvereinigung und der Hydroperoxydzersetzung durch Platin, soll versucht werden, den Nachweis für den Verlauf der Reaktion im Sinne der bisherigen Ausführungen zu erbringen.

Der passive Widerstand, den die äusserst exothermische Reaktion der Wassersynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff ihrer Verwirklichung bei gewöhnlicher Temperatur entgegensetzt, kann nur durch einen Katalysator überwunden werden, der nach van 'tHoff<sup>1)</sup> dabei die Aufgabe hat, die Atomverschiebungshindernisse aus dem Weg zu räumen, nach Hüfner<sup>2)</sup> die Spannkkräfte auslösen soll, nach Ostwald<sup>3)</sup> den Weg vom Zustand höherer in denjenigen niederer Intensität unter fortwährender Abnahme der freien Energie bahnen muss. Dieser Weg führt nun aber anfangs über Stufen, die zweifellos nur durch Erhöhung des Intensitätsfaktors zu erreichen sind, und diesen rätselhaften Widerstand beseitigt der Katalysator, indem durch seine Gegenwart ein anderer Weg, über das Platinperoxyd und das daraus entstehende Oxyd, eingeschlagen wird, Reaktionen, welche widerstandslos, d. h. von selbst verlaufen.

Die Hypothese von der abwechselnden Oxydation und Reduktion des Platins hierbei stellte, wie erwähnt, zuerst

<sup>1)</sup> Vorlesungen I, 206—212.

<sup>2)</sup> J. pr. Chem. (2) 10, 152.

<sup>3)</sup> Lehrb. d. allg. Chem. II 1, 514



de la Rive<sup>1)</sup> auf. „Platin und wahrscheinlich die übrigen Metalle dieser Klasse, sind nicht mehr als unoxydierbar anzusehen“, führt er an der Hand von Versuchen aus, durch Wechselstrom<sup>2)</sup> Platindrähte zu oxydieren, „sie überziehen sich anodisch mit einer oberflächlichen Oxydschicht. Bei wechselweiser Oxydation und Reduktion geht Auflockerung oder gar Pulverisierung vor sich, wie sie auch bei der katalytischen Alkohollampe erhalten wird“. De la Rive hielt auch schon die Beobachtungen Faradays über die Inaktivierung des Platinschwamms durch  $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$ ,  $SO_2$  und  $NH_3$  für eine Reduktions-, die Reaktivierung mit konz. Salpetersäure für eine Oxydationserscheinung, und wies nach, dass alle Metalle diese abwechselnde Oxydation und Reduktion durch Luft und Wasserstoff zeigen und daher Knallgas verpuffen, wenn auch erst bei höherer Temperatur wie Platin.<sup>3)</sup> Die Annahme einer Gasverdichtung lehnt auch Schönbein<sup>4)</sup> für die Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Platin ab, zu Gunsten einer Oxydation des Metalls.

(Traube<sup>5)</sup>) sprach sich dann klar für dieselbe Ansicht aus und bejahte, auf Grund vorhandener Versuche anderer über die grosse Absorptionsfähigkeit des Sauerstoffs durch Platin gegenüber anderen Gasen, und der Reduzierbarkeit des Platinoxids durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (Thénard und Dulong), die beiden Fragen der Oxydierbarkeit des Platins durch Sauerstoff und der Reduzierbarkeit des entstandenen Produkts durch Wasserstoff. Er nahm aber dabei eine Spaltbarkeit des Sauerstoffmoleküls, die er sonst für überaus schwer hält, durch Platin und Palladium

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 46, 490.

<sup>2)</sup> Kellner (Chem. Centralbl. 1899 I 17) hat die Absorption kleiner Mengen Säure und Base durch Platinelektroden beobachtet, und Beetz (J. B. 1878, 138) die anodische Bildung einer braunen Oxydschicht.

<sup>3)</sup> s. a. Döbereiner, Schweigg. J. 34, 91 (1822).

<sup>4)</sup> J. pr. Chem. (1) 75, 101.

<sup>5)</sup> l. c. 95/6.



an, und Bodländer,<sup>1)</sup> Euler,<sup>1)</sup> Haber<sup>1)</sup> und Bose<sup>1)</sup> folgen ihm neuerdings darin, ohne indessen, ebenso wie Traube, diese äusserst merkwürdige Eigenschaft zu begründen. Die von Traube<sup>2)</sup> erkannte sehr grosse Ähnlichkeit des Platins mit den Verwesungs- oder Oxydationsfermenten, die den Sauerstoff nur ganz schwach gebunden enthalten, ihn aber mit Begierde aufnehmen, veranlasst ihn zu dem verallgemeinernden Schluss, dass katalytische Sauerstoffübertragung „jedemal durch aufeinanderfolgende Oxydation und Reduktion bewirkt wird, und dies überhaupt die einzig mögliche Art der Sauerstoffdialyse ist“. Traube schliesst dann weiter, dass die organischen Fermente und das anorganische Ferment Platin dem Ideal eines Sauerstoffüberträgers am nächsten stehen, als Körper, die ohne Spur eines molekulären Widerstands nur so viel Affinität zum Sauerstoff besitzen als gerade hinreicht, um ihn zu verdichten, nämlich zu einer Verbindung, und die nicht durch überschüssige Affinität der Reduktion dieser Verbindung einen neuen Widerstand entgegensetzen.

Berthelot<sup>3)</sup> nimmt ebenfalls auf Grund von thermochemischen Versuchen Zwischenbildung wirklicher chemischer Verbindungen des Platins an (Suboxyde), und endlich machen es die ausgezeichnet sorgfältigen Beobachtungen aus jüngster Zeit von Mond, Ramsay und Shields<sup>4)</sup> über die Occlusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platin überaus wahrscheinlich, dass diese Gase in chemischer Bindung im Platin vorhanden sind, dass solche Zwischenverbindungen also wirklich unter den Bedingungen der Katalyse in beschränkter Menge entstehen und bestehen können. Es ist ja bekannt, dass Platin bei gewöhnlicher Temperatur grössere

<sup>1)</sup> Litt. s. a. anderer Stelle.

<sup>2)</sup> l. c. 96, 99, 145, 333.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1882, 457; 1895 I, 9.

<sup>4)</sup> Z. f. phys. Chem. 19, 25; 25, 657. Eine Litteraturzusammenstellung über die Gasocclusion findet sich bei Bose, Z. f. phys. Chem. 34, 710.



Mengen Sauerstoff zu absorbieren vermag — von Döbereiner<sup>1)</sup> wurde es als Oxyrrhophon (Sauerstoffgassauger) bezeichnet —, und dass solcher Mohr die beste katalytische Wirkung auf Knallgas zeigt, dass reduzierende Gase, nicht aber z. B. Stickoxyd oder Luft, der Wirkung des fein verteilten Platins, je nach der Leichtigkeit ihrer Oxydierbarkeit, sehr schaden, dass aber solch untaugliches Platin durch Behandlung mit konz. Salpetersäure wieder brauchbar wird. Faraday<sup>2)</sup> fand, dass auch Platinblech nach der Verwendung als Anode sehr stark Knallgas verband, und dass dies auf oberflächliche Oxydation, die B. Neumann<sup>3)</sup> bei Metallanoden in Salzlösungen allgemein annimmt, zurückzuführen ist. Liebig<sup>4)</sup> hat zudem beobachtet, dass der im Vakuum getrocknete Mohr an der Luft sogar unter Erglühen den Sauerstoff aufnimmt. Nach Elster und Geitel<sup>5)</sup> geht die elektrische Verstäubung von Platindrähten nur in oxydierenden Gasen vor sich, nach R. W. Hall<sup>6)</sup> vermindert sich in oxydierenden, nicht in reduzierenden oder indifferenten Gasen, beim Erhitzen des Platins, unter Platinspiegelbildung an den Wänden, das Gewicht desselben, wie auch Iridium im Porzellanofen sich völlig verflüchtigt (Bildung von  $\text{Pt O}_4$  und  $\text{Ir O}_4$  entsprechend dem flüchtigen  $\text{Os O}_4$ ?).

Mond, Ramsay und Shields fanden, dass bei 100° getrockneter Mohr etwa 100 Volumen Sauerstoff absorbiert, bei 4—5 mal grösserem Druck nur um  $8\frac{1}{2}$  Volumen mehr, so dass der absorbierte Sauerstoff nicht den Gasgesetzen gehorcht. Sie fanden weiter, dass beim Erhitzen bis auf 360° fortdauernd neuer Sauerstoff aufgenommen wird, den er im

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. (1) 1, 114.

<sup>2)</sup> Ostwalds Klassiker 87, 29 und 31; Henry, Berz. J. B. 17, 81; Dulong u. Thénard, ebenda 4. 64.

<sup>3)</sup> Z. f. phys. Chem. 14, 220.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 17, 102.

<sup>5)</sup> Wied. Ann. 31, 126; 37, 319; 40, 181.

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. soc. 22, 494.



Vakuum erst bei noch höherer Temperatur, vollständig aber erst bei Rotglut wieder abgibt, und dass bei der Absorption des Sauerstoffs durch Platinmohr eine Wärmemenge sich entwickelt, die der von Thomsen gefundenen Bildungswärme des Platinoxydulhydrats ganz auffallend genau entspricht.

Demgegenüber glaubt E. Bose<sup>1)</sup> in allerneuester Zeit, in einer ausführlichen Arbeit über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase, für den Platinsauerstoff einen einfachen Lösungsvorgang annehmen zu sollen. Platinschwarz absorbiert indessen viel lebhafter Sauerstoff als Platinblatt, und wenn auch von Mond, Ramsay und Shields durch einen Versuch gezeigt worden ist, dass Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd ungefähr gerade so stark absorbiert werden von Mohr, wie Sauerstoff, so ist andererseits die Indifferenz gegen Kohlendioxyd und Stickstoff festgestellt, und für Kohlenoxyd übrigens die chemische Bindung von Lunge und Harbek<sup>2)</sup> bewiesen worden, so dass höchstens für Schwefeldioxyd und Wasserstoff (vergl. dazu S. 123) eine Lösung angenommen werden darf. Wenn aber Bose meint, dass „ausser durch die Edelmetallnatur<sup>3)</sup> des Platins die Annahme einer chemischen Verbindung durch die Leichtlöslichkeit des Platinhydroxyduls in Chlorwasserstoffsäure sehr unwahrscheinlich gemacht wird, während bekanntermassen sauerstoffhaltiges Platin darin völlig beständig ist“, so möge aus Folgendem ersehen werden, inwiefern dies den Thatsachen entspricht.

### Experimenteller Teil.

In diesem experimentellen Teil mögen zuerst neben einigen Beobachtungen bei der Darstellung von Platinmohr die Ver-

<sup>1)</sup> Z. f. phys. Chem. 34, 707; vergl. dazu Ostwald, Grundriss 3. Aufl. S. 337.

<sup>2)</sup> Z. f. anorg. Chem. 16, 58; s. a. Berthelot, chem. Centralbl. 1901 I, 771.

<sup>3)</sup> Eine ähnliche Anschauung neueren Datums s. in Z. f. phys. Chem. 31, 163; dagegen vergl. French, Chem. News 81, 292.



suche über die oxydierende Wirkung von Mohr und Schwamm gegen Jodkalium folgen und weiterhin diejenigen über ihr Verhalten zu verdünnten und konzentrierten Säuren, besonders über die teilweise Löslichkeit des Mohrs in Salzsäure und die Oxydierbarkeit des Platins durch Salpetersäure. Anschliessend daran sollen die Wirkungen von Reduktionsmitteln auf fein verteiltes oxydiertes Platin, wie organische Substanzen, Ammoniak und Arsenigsäure beschrieben, und schliesslich der Einfluss der Oxydation des Platins bei der Katalyse und die Oxydierbarkeit des Platins in den verschiedenen Verteilungsformen und mit verschiedenen Oxydationsmitteln gezeigt werden.

Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Platinmohr, sowohl des durch Reduktion mit organischen Substanzen (Formaldehyd) gewonnenen, wie solchem, der frei von organischen Bestandteilen ist, wird sich daran anreihen. Sie führte bei dem reinsten Mohr nach dem Resultat einiger Analysen zur vorläufigen Annahme einer Platinoxydulverbindung im Mohr. Eine analoge Oxydierbarkeit der übrigen Edelmetalle lässt nach der bezüglichen Litteratur — wie das gezeigt werden soll — eine Oxydierbarkeit des Platins auch erwarten.

Es ist sodann versucht worden, durch vergleichende Einwirkung von Platinmohr und Sauerstoff einerseits, Platinoxydul und -oxyd andererseits auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, aus dem Verhältnis der jeweils oxydierten Gasmengen auf die Ähnlichkeit oder Unähnlichkeit des Mohroxides mit dem bekannten Platinoxydul oder -oxyd zu schliessen. Die Versuche führten zu dem Ergebnis, soweit sie sich überhaupt als vergleichsfähig erwiesen, dass eine wesentliche Verschiedenheit in der Wirkung von Mohr und Platinoxydul hierbei nicht besteht.

Die weiterhin folgende Untersuchung über die Zersetzung des Hydroperoxyds durch Platinmohr zeigt deutlich eine



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.