

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

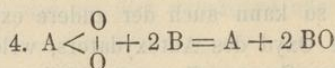
Wöhler, Lothar

1901

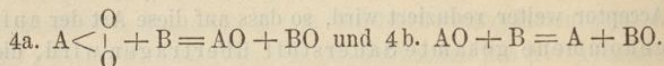
2. die pseudokatalytische Sauerstoffübertragung

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

Reduktion statthabende, und er lässt sich durch folgendes neue Gesamtschema ausdrücken:



oder bei Unterscheidung des Zwischenstadiums:



Der Autoxydator regeneriert sich also dabei ganz oder auch nur teilweise, je nach der grösseren oder geringern Geschwindigkeit, mit der das Zwischenoxyd (AO) sich reduziert, welches im ersten Stadium der Übertragung entsteht. Dabei lassen sich in der Hauptsache drei Arten von Sauerstoffüberträgern (A) unterscheiden:

I. Die Edelmetalle und Halbedelmetalle, und bei der leichten Zersetzbarkeit ihrer hierbei als Zwischenoxyde entstehenden Oxyde naturgemäss auch diese.

II. Die Oxyde und Salze solcher Elemente, insbesondere vieler Metalle, welche infolge leicht wechselnder Valenz durch leichten Übergang von verschiedenen Oxydationsstufen in einander zur Anlagerung von Sauerstoffmolekel disponiert sind.

III. Die Oxydationsfermente oder Oxydasen des tierischen und pflanzlichen Organismus.

2. Die pseudokatalytische Sauerstoffübertragung.

Viele der durch ebengenannte drei Gruppen bewirkten Prozesse wurden bisher infolge der fortgesetzten Regenerierung der Überträger, und ihrer damit verbundenen fast unbegrenzten Wirksamkeit, als katalytische angesehen. Nach der von Ostwald¹⁾ gegebenen Definition ist die reine Katalyse — z. B. die negative Katalyse allgemein²⁾, die Zucker-

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 15, 706; 29, 190; 34, 511.

²⁾ Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. S. 518 u. Z. f. phys. Chem. 26, 493.

invertierung durch Säuren, die autokatalytische Invertierung¹⁾, die Veresterung u. a. — die Beschleunigung eines langsam verlaufenden umkehrbaren chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes ohne Änderung des Gleichgewichts, proportional der Konzentration des Katalysators, und setzt daher auch für die Umkehr des Vorganges eine Beschleunigung durch den gleichen Katalysator voraus. Bei den Sauerstoffübertragungen, welche durch Einschaltung von Zwischenreaktionen ermöglicht werden, wird in der Regel eine Beschleunigung des umgekehrten Vorganges ausgeschlossen sein und ist auch noch nicht beobachtet worden.²⁾ Viele von ihnen — z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, Indigo und Sauerstoff — verlaufen auch, trotzdem sie stark exothermischer Natur sind, ohne Katalysator und bei gewöhnlicher Temperatur nicht von selbst, wenigstens nicht messbar während einer absehbaren Versuchszeit,³⁾ so dass für solche Katalysen nunmehr besser die von J. Wagner⁴⁾ in einer sehr lesenswerten Arbeit „über den Einfluss der Katalysatoren“ vorgeschlagene Bezeichnung Pseudokatalyse anzunehmen ist, worunter Reaktionen verstanden werden sollen, welche Verwirklichung oder Beschleunigung (Umsatzvergrößerung) durch den Umweg über eine oder mehrere Zwischenreaktionen erfahren. Natürlich muss das Endprodukt der gesamten Arbeitsleistung positiv sein⁵⁾, während

¹⁾ Euler, ebenda 32, 348.

²⁾ Nach Deville (J. B. 1863, 27) wird Wasser in einer Platinröhre auch nahe dem Platinschmelzpunkte nicht zersetzt.

³⁾ Es giebt auch Reaktionen, die von Platin in ihrer Geschwindigkeit nicht nur, sondern auch in ihren Produkten geändert werden. So entstehen nach Reiset u. Millon (J. B. v. Berz. 24, 28) aus Ammoniumnitrat ohne Platin beim Glühen bekanntlich Stickoxydul, mit Platin aber Stickstoff und Salpetersäure. Ebenso geben Harnstoff und Weinsäure beim Erhitzen ganz andere Produkte mit Platin wie ohne dasselbe.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 28, 78.

⁵⁾ Hüfner, J. pr. Chem. (2) 10. 395.

jedoch in einzelnen Perioden der Effekt auch negativ sein darf¹⁾.

Moritz Traube²⁾ hat bereits in seiner erwähnten Theorie der Fermentwirkungen die Ansicht vertreten, dass die Wirkung der katalytischen Sauerstoffübertragung — er nennt den Vorgang Sauerstoffdialyse — auf abwechselnde Oxydation und Reduktion zurückzuführen ist. Er sagt darüber: „Befindet sich neben einem Körper A, der die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff aus der Luft direkt aufzunehmen, ein Körper B, dem diese Fähigkeit abgeht, der aber das Vermögen besitzt, den bereits oxydierten Körper A zu reduzieren, so erfolgt allemal eine Dialyse, d. h. die Oxydation einer unbegrenzten Menge von B an der Luft durch Vermittlung einer kleinen Quantität A“. Als Grund für die Erscheinung, den Sauerstoff auffallend leichter anzuziehen, als andere Körper es thun, nennt Traube³⁾ den verschwindend kleinen „molekulären Widerstand“ von A gegen den Ausgleich seiner Affinitäten, der bei B gegenüber Sauerstoff sehr gross ist; denn bekanntlich⁴⁾ kann aus den energetischen Bedingungen eines Gebildes allein die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abgeleitet werden.

Euler⁵⁾ giebt den Mangel an reaktionsfähigen Ionen als Grund an, wodurch auch die begünstigende Wirkung des Wassers als bestjonisierender Substanz ihre Erklärung findet — z. B. bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff — so dass der Katalysator nur ein Jonenvermehrer ist; ähnlich nimmt Bodländer in seiner sehr gründlichen Monographie „Über langsame Verbrennung“⁶⁾ als Ursache katalytischer Oxydation, wenigstens bei den Edelmetallen und Mangandioxyd, eine Fähigkeit der Katalysa-

¹⁾ van 'tHoff, Vorlesungen I, 208.

²⁾ l. c. 92.

³⁾ l. c. 135.

⁴⁾ Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. II, 2, 295.

⁵⁾ Z. f. phys. Chem. 36, 663.

⁶⁾ Stuttgart, 1899, S. 395, 421 u. 431.

toren an, die Sauerstoffmolekel in Atome zu spalten, bei der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds aber die Atome zu Molekeln zu vereinigen, um sie dann als Gas zu entbinden.

Ostwald¹⁾ nennt den rätselhaften Widerstand, den metastabile selbst stark exothermische Systeme, wie Aluminium und Sauerstoff, Methan und Sauerstoff, oder Knallgas ihrer Umwandlung entgegensetzen, den passiven, ohne damit freilich eine Erklärung geben zu wollen, und er fasst die Aufgabe des Katalysators bei Überwindung dieses passiven Widerstandes als die eines Schmiermaterials²⁾ auf. Dieser sehr zutreffende Vergleich legt einen Schluss auf die Art katalytischer Oxydation als einer gewöhnlichen chemischen Affinitätswirkung nahe. Lläuft eine Axe a in einem Lager b, so ist zur Berechnung der Energieverhältnisse die Reibung zwischen a und b ein wichtiger Faktor, der sich sofort ändert bei Anwendung eines Schmiermittels, da dann nur noch die geringere Reibung von a und b gegenüber dem Schmiermittel zur Berechnung kommt. Im Knallgas ist die Reibung zwischen a und b der passive Widerstand. Bei Einführung des Katalysators Platin als Schmiermaterial ist nicht mehr der passive Widerstand zwischen a und b, sondern der zwischen a und Platin und der zwischen Platin und b vorhanden, und wenn diese kleiner sind als der zwischen a und b, so kann sich nunmehr der Vorgang abwickeln, trotzdem die freie Energie nur die gleiche ist wie vorher, d. h. es geht die Reaktion von Platin und Sauerstoff und die von Platinsauerstoff und Wasserstoff vor sich, anstatt der einfachen Knallgasvereinigung.

Die enorme Beschleunigung, welche solche Reaktionen durch Pseudokatalyse, also durch Einschaltung von Zwischenreaktionen erfahren, wird natürlich nur verständlich, wenn diese Zwischenreaktionen viel schneller sich abspielen als

¹⁾ Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) II, 1. 514, 517 u. II, 2. 295.

²⁾ Grundlinien d. anorg. Chem. (1900) S. 110.

der direkte Vorgang, d. h. wenn sie ohne den passiven Widerstand verlaufen und daher der Energiezufuhr entbehren können, welche metastabile Systeme zur Umwandlung bedürfen. Diese notwendige Energiezufuhr kann sehr klein sein, bei Knallgas nur ein winziger Funken, nur so viel, um die Temperatur lokal bis zu der Höhe zu steigern, dass der passive Widerstand, der von der Temperatur abhängig ist, an diesem Punkte gleich null wird. Durch die bei der Reaktion frei werdende Wärme werden dann weitere Molekel auf diese Temperatur gebracht, so dass der Katalysator bei genügend exothermischen Reaktionen nur zu Beginn seine Wirksamkeit zu entfalten braucht. Der Vorgang ist vergleichbar im Prinzip mit der Hefner-Alteneck'schen Differentialbogenlampe oder noch besser mit dem Nernst'schen Glühlichtregulator, wo durch Nebenschlussaktion die Hauptleitung solange erwärmt wird, bis ihr Widerstand gegen den Stromdurchgang gebrochen und durch weitere Erwärmung allmählich sogar geringer geworden ist als der im Nebenschlusse, worauf die Wirkung des letzteren aufhört. Dieses Bild zeigt zugleich, dass die Aktion des Hauptorgans sich zu der des Nebenorgans in jedem Moment addieren muss, zeigt aber auch, dass die des ersteren anfangs praktisch zuweilen gleich null sein kann, wenn auch die Erfahrung zu der Auffassung führt, dass alle, ihren energetischen Verhältnissen nach möglichen Umsetzungen eines Systems auch wirklich erfolgen müssen, allerdings mit unbekannter und zuweilen unmerklicher Geschwindigkeit.

Die in umfassender Verallgemeinerung zuerst von Traube gegebene Deutung der katalytischen Sauerstoffübertragung als abwechselnder Oxydation und Reduktion war speziell für die Knallgaswirkung des Platins schon vor Traube von dela Rive¹⁾ vertreten worden, während

¹⁾ Pogg. Ann. 46, 490.

sie von Schönbein¹⁾, ebenfalls vor Traube, aber nach de la Rive für die Hydroperoxydkatalyse durch Alkalien und Silber als „zweifellos“ angenommen und am Bleidioxyd später²⁾ bewiesen worden war. Weitere Stützpunkte für diese Anschauung wurden dann von Brodie,³⁾ Bayley⁴⁾ und Weltzien⁵⁾ geliefert, besonders aber durch Schönes⁶⁾ quantitative Bestimmungen der Hydroperoxydzersetzung durch Baryt und Alkalien erbracht. Die Annahme abwechselnder Bildung und Zersetzung von Zwischenoxyden bei der Platin-katalyse des Hydroperoxyds wurde zuerst von Fairley⁷⁾ gemacht.

Dass superoxydartige Zwischenprodukte bei der Aktivierung des Sauerstoffs entstehen, ist nicht nur überaus häufig durch den Nachweis dieser Produkte sicher gestellt, sondern es ist in einigen Fällen sogar durch ihre quantitative Bestimmung und selbst durch ihre Isolierung der Verlauf der Reaktion im Sinne der obigen Ausführungen bewiesen worden.⁸⁾ Diese Erscheinung hat auch durchaus nichts Ungewöhnliches, sie entspricht im Gegenteil völlig der sehr wichtigen Ostwald'schen Stufenregel,⁹⁾ nach welcher „bei chemischen Vorgängen im weitesten Sinne von den möglichen Produkten nicht die beständigsten zuerst entstehen, sondern

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 37, 139.

²⁾ J. pr. Chem. (1) 86, 98.

³⁾ Pogg. Ann. 120, 319.

⁴⁾ J. B. 1879, 180. — Für die Hydroperoxydzersetzung durch Platin nahm Bayley allerdings im Gegensatz zu dieser chemischen eine physikalische Katalyse an.

⁵⁾ Lieb. Ann. 133, 152.

⁶⁾ Ebenda 192, 236; 193, 287.

⁷⁾ J. B. 1877, 207.

⁸⁾ jüngst wieder am Hexylen und Dimethylfulven von C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2939; s. a. Biltz, ebenda 33, 2295; Bamberger, ebenda 115; Manchot, ebenda 1742 und Lieb. Ann. 314, 179, 193; u. 316, 318 u. 331.

⁹⁾ Lehrb. d. allg. Chem. (2. Aufl.) II 2, 444/5/7 u. 473. — Z. f. phys. Chem. 22, 307; 34, 252.

grade die unter den vorhandenen Umständen unbeständigsten, also die zunächst liegenden, mit dem geringsten Verlust an freier Energie erreichbaren“. „Hiernach wird man also auf das vorübergehende Auftreten eines Zwischenproduktes auch dann schliessen können, wenn es sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht nachweisen lässt“, sei es, dass sein Dissociationspunkt unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegt oder aus einem andern Grunde. Dieser Satz, dessen Wahrheit uns die Natur auf Schritt und Tritt erkennen lässt, hat den weitblickenden Schönbein¹⁾ bereits viel beschäftigt. „Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen“, sagte er, „dass, wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zu Stande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, so auch eine Mitte haben, so dass die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlusszene eines aus mehreren Akten bestehenden chemischen Dramas sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen Sauerstoffs mit dem Valerylaldehyd findet erst die lockere Vergesellschaftung des (aktivierten) Sauerstoffs mit dem Aldehyd, und schliesslich die Umsetzung dieser beiden Materien in Baldriansäure statt, während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff sozusagen Knall und Fall mit einander zu der genannten Säure sich verbinden lässt, ohne irgend welche Zwischenvorgänge anzunehmen. Dass man bisher die letzteren nicht beachtet hat, rührt hauptsächlich von der in vielen Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der verschiedenen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindungen Platz greifen, so dass nichts zwischen Anfang und Ende derselben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, dass die Kenntnis der angedeuteten Vorgänge

¹⁾ J. pr. Chem. (1) 105, 228.

zum Ganzen der Wissenschaft eben so gut gehöre, als diejenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ungleich leichter als die ersteren sich ermitteln lassen“.¹⁾

Es liegt daher nahe, die oben erläuterte Theorie der Sauerstoffaktivierung bei der Autoxydation auf die sog. katalytische Sauerstoffübertragung auszu dehnen und eine kontinuierliche Folge von Zwischenreaktionen bis zur jeweiligen Regenerierung des Autoxydators anzunehmen. Zwar widerspricht es der atomistischen Affinitätshypothese, dass ein Körper B, der den Sauerstoff fester bindet als ein Körper A, und diesem sogar den Sauerstoff zu entziehen vermag, sich schwerer an der Luft oxydieren soll als A,²⁾ die Thatsache dieses passiven Widerstands aber ist feststehend und ziemlich häufig. So zeigt Cyanammonium ihn auch gegenüber Schwefel, den es nur aus Ammoniumsulfid, nicht direkt aufnimmt, wie Wasserstoff den Sauerstoff nur aus einem Platinoxid oder -peroxyd, nicht direkt sich aneignet. Traube³⁾ nennt es ein „eigentümliches Affinitätsgesetz, dass die Leichtigkeit, mit der Körper freien Sauerstoff aufnehmen, durchaus nicht in Relation mit dem Grade ihrer Affinität zu demselben steht. Diejenigen Stoffe, die mit grösster Schnelligkeit an der Luft sich oxydieren, geben denselben sehr leicht an andere ab, während gerade oft solchen Körpern, die eine

¹⁾ Die Annahme einer Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen und Wiederabsplaltung unter Zwischenbildung dritter, bei vorhandenen Umständen nicht beständigen Körper, ist besonders in der organischen Chemie der letzten Jahre ungeheuer oft gemacht worden (Wegscheider, Z. f. phys. Chem. 34, 302), und Nef (Lieb. Ann. 298, 227) vertritt diese Anschauung neuerdings in ausgedehntester Weise. Gemeinsam mit mir zeigte V. Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2572), dass Aluminiumchlorid die durch diese Eigenschaft bedingten Umlagerungen bei methylierten Säureamiden in sehr instruktiver Weise zeigt.

²⁾ Ostwald, Programm der phil. Fakultät, Leipzig, 97/98 u. Z. f. phys. Chem. 2, 347.

³⁾ l. c. 93.

energische Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, die Fähigkeit der direkten Oxydation abgeht. Diese Verhältnisse sind so klar und einfach und durch die vielfältigsten Erscheinungen in helles Licht gesetzt, dass man kaum begreift, weshalb man noch zu andern Theorien bei solchen Erscheinungen seine Zuflucht nehmen konnte, denen offenbar dasselbe eben dargelegte Affinitätsgesetz zu Grunde liegt“. Traube¹⁾ zeigte auch an den Fermenten, dass sie sich thatsächlich an der Luft oxydieren, und dass die Zwischenstufen nicht nur blosse Zustände, sondern wirkliche chemische Verbindungen sind.

Da von einem stöchiometrischen Verhältnis der Zwischenprodukte hierbei nicht die Rede sein kann, wie bei den mit sehr augenfälliger Autoxydation verbundenen Aktivierungen, bei welchen die entstandenen Oxyde des Autoxydatoren sehr beständig sind, so muss man sich mit dem qualitativen Nachweis kleiner Mengen dieses Oxyds begnügen, in Verbindung mit dem weitem Nachweis, dass in der That das entstandene Oxyd unter den obwaltenden Umständen nicht, oder doch nicht in grösserer Menge sich bilden oder bestehen kann.

*) I. c. 99; 118.

*) Die Annahme einer Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen und Wiederabspaltung unter Zwischenbildung letzter bei verschiedenen Umständen nicht bestehenden Körper, ist besonders in der organischen Chemie für letztere Jahre angesehen oft gemacht worden (W. Traube, Z. f. phys. Chem. 24, 302; und N. v. L. J. Ann. 236, 227) vertritt diese Anschauung besonders in ausgedehnter Weise. Gemäss dem mit mir v. Meyer (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2472) dass Aluminium durch die durch diese Eigenschaften bedingten Umgebungen bei mehrerlei Umständen in sehr interessanter Weise sein.

*) Oswald, Programm der phil. Fakultät, Leipzig, 27. 05. n. N. 1. phys. Chem. 2, 347. *) I. c. 98.