

dieselbe bei 110°. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure. Der Aethylester schmilzt bei 60°.

Die Salze der *p*-Benzaldehyd-azo-benzoësäure reagieren, wie zu erwarten, mit substituirten Ammoniaken. Das Derivat mit Phenylhydrazinsulfosäure färbt Wolle im sauren Bade nach Art eines wahren Azofarbstoffes in kräftigen orangebraunen Tönen. Das entsprechende Aldazin zeigt die Eigenschaften eines substantiven Farbstoffes.

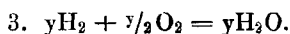
Wir beabsichtigen, noch einige andere Azoxyaldehyde und deren Derivate in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen.

Basel, Chem. Laboratorium von H. Weil.

584. Lothar Wöhler: Ueber die Oxydirbarkeit des Platins. (Eingeg. am 1. October 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Nach der von Ostwald erstmals scharf umgrenzten Definition ist Katalyse die Beschleunigung einer freiwillig — wenn auch zuweilen mit unmerklicher Geschwindigkeit — verlaufenden Reaction. Unter den Deutungen dieser Beschleunigung nimmt neuerdings wieder die älteste, die durch Zwischenreactionen, einen besonders breiten Raum ein, speciell für die Sauerstoffübertragungskatalysen. Voraussetzung für die Berechtigung solcher Deutung ist dabei der Nachweis, dass die einzelnen Zwischenreactionen insgesamt schneller verlaufen als der directe Vorgang, dass also bei der Sauerstoffübertragung durch Platin, z. B. auf Wasserstoff, die beiden Stufen:

1. $x\text{Pt} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Pt}_x\text{O}_y$ und 2. $\text{Pt}_x\text{O}_y + y\text{H}_2 = y\text{H}_2\text{O} + x\text{Pt}$
schneller verlaufen als die directe Reaction:



Es ist bekannt, dass alle Platinoxide durch die für katalytische Sauerstoffübertragung in Betracht kommenden Sauerstoffacceptoren — so durch Wasserstoff, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd — lebhaft, das Platinoxidul insbesondere meist unter Feuererscheinung, reducirt werden, und damit ist die Berechtigung der zweiten gegebenen Gleichung bewiesen. Um so weniger konnte das bisher für die erste Gleichung, die Oxydation des Platins durch Luft oder Sauerstoff gelten, da das Platin nach Lehr- und Hand-Büchern bisher für unoxydirbar galt. »Le platine ne s'oxyde ni dans l'air ni dans l'oxygène, quelle que soit la température« schreibt beispielsweise Wurtz über die Oxydirbarkeit des Platins in seinem Dictionnaire vom Jahre 1876

(S. 1037) und Dammer's¹⁾ Handbuch der anorgan. Chemie besagt darüber: »Platin wird weder in der Kälte noch bei erhöhter Temperatur von Sauerstoff angegriffen.

Platin zeichnete sich durch diese Eigenschaft bisher vor allen anderen Edelmetallen aus. Selbst der Weg anodisch-elektrolytischer Oxydation, der bei Gold leicht zum Oxyd führt, versagt nach Rundspaden²⁾ und Hampe³⁾ beim Platin. Silber oxydirt sich schon bei 150—200°⁴⁾, lebhaft vor dem Löthrohr oder im Sauerstoffgebläse⁵⁾. Von den näheren Verwandten des Platins oxydirt sich Palladium noch leichter als Silber. Es läuft beim Erwärmen bläulich an und wird bei Rothgluth fast quantitativ in Palladiumoxydul übergeführt, das im Vacuum natürlich seinen Sauerstoff nicht abgibt⁶⁾, und bei höherer Gluth wieder zersetzt wird. In der Weingeistflamme lässt sich die wechselweise Oxydation und Reduction sehr deutlich verfolgen⁷⁾. Beim Schmelzen in oxydirender Atmosphäre spritzt Palladium noch mehr als Silber und Platin, was Deville und Debray⁸⁾ mit seiner leichteren Oxydirbarkeit begründen. Natürliches palladiumhaltiges Gold ist nach Johnson⁹⁾ von einer Schicht Palladiumoxydul umgeben. Auch feine Rhodiumtheilchen¹⁰⁾ werden, an der Luft erhitzt, schwarz unter Gewichtszunahme, ohne im Gewicht constant zu werden, in Wasserstoff wieder grau unter Gewichtsabnahme. Ruthenium¹¹⁾ wird beim schwachen Glühen zu Sesquioxyd, oxydirt sich aber noch weiter und verflüchtigt sich schliesslich. Osmium verflüchtigt sich im Sauerstoff bekanntlich schon unter 170°. Auch Iridium geht im Sauerstoff bei verhältnissmässig niedriger Temperatur fort, oxydirt sich aber bereits lange vorher, schon bei schwachem Erhitzen, unter Bildung von Iridiumdixyd.

Danach ist es in der That höchst auffallend, dass sich Platin als einziges Metall nicht in Sauerstoff oder Luft oxydiren soll, um so mehr, als durch die berechnete positive Bildungswärme des wasserfreien Platinoxyduls aus den Elementen — + 75 J — sich die Oxy-

1) Band 3, S. 788. 2) Ann. d. Chem. 151, 306.

3) Chem.-Ztg. 14, 1778 [1891].

4) Berzelius, Jahresberichte 4, 66 und Graham, Ann. d. Chem., Suppl. 5, 33; Berthelot, Chem. Centralblatt 1901, I, 242.

5) Deville und Debray, Ann. d. Chem. 104, 228.

6) Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 325 und Dammer, Handb. d. anorgan. Chem. 3, 876.

7) Graham-Otto-Michaelis, Bd. 4, 1313.

8) Ann. d. Chem. 104, 228.

9) Berzelius, Jahresberichte 18, 214.

10) R. W. Hall, Journ. Amer. chem. Soc. 22, 494.

11) Chem. Centralblatt 1899, I, 520.

dationsmöglichkeit und nach dem Satz, dass alle ihren energetischen Verhältnissen nach möglichen Reactionen auch thatsächlich erfolgen müssen, auch die Oxydationsnothwendigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ergibt. In der That ist denn auch die Annahme eines Platinzwischenoxyds bei vielen katalytischen Sauerstoffübertragungen und auch auf Grund thermischer Messungen bei der Absorption von Sauerstoff durch Platin, das Döbereiner'sche »Oxyrtrophon«, gemacht worden, so von de la Rive, Faraday, Schönbein, Traube, Berthelot, Mond-Ramsay-Shields u. A. ¹⁾, jüngst noch von Holborn und Austin ²⁾ und von Ruer ³⁾, ohne dass das Oxyd aber jemals hätte beobachtet werden können. Zwar hatte bereits Faraday gefunden, dass Platinblech nach seiner Verwendung als Anode sehr stark Knallgas zu Wasser vereinigte und dies auf oberflächliche Oxydation zurückgeführt, und auch die Thatsache einer Lösung von Platin in concentrirter Schwefelsäure unter dem Einfluss von Wechselstrom ⁴⁾, und dass eine Gewichtsverminderung des Platins beim Glühen wie auch bei elektrischer Verstäubung des Platins (Platin Spiegelbildung) nur in oxydirenden, nicht in reducirenden oder indifferenten Gasen vor sich geht ⁵⁾, lässt auf eine vorübergehende Oxydation schliessen. Die bei der Sauerstoffabsorption durch Platin frei werdende Wärmemenge — für 16 g Sauerstoff 176 Cal. — entspricht sogar der für Platinoxydulhydrat von Thomsen berechneten — 179 Cal. — auffallend genau ⁶⁾.

Indessen ist auch fast ebenso häufig die Möglichkeit einer Oxydation bezweifelt worden und zwar von recht authentischer Seite, wie von Liebig und Döbereiner. Dieser wie jener hielten Platinmohr für eine mechanische Verbindung reinen Platins mit verdichtetem Sauerstoff, Döbereiner ⁷⁾ insbesondere, weil oxalsaures und ebenso ameisen-saures Salz durch Mohr, nicht aber durch Platinoxyde in Kohlendioxyd verwandelt werden könne. Hier sei experimentell voraus bemerkt, dass diese Beobachtung nicht richtig ist. Es entwickelt vielmehr Platinoxydul, sowohl gleich nach der Herstellung, wie nach stundenlangem Kochen mit Wasser — um von der Darstellung her eventuell vorhandenes absorbirtes Kohlendioxyd zu entfernen —, sowohl wasserhaltig als nach mehrtägigem Erhitzen auf 400°, aus neutralem Kaliumoxalat beim Erwärmen Kohlendioxyd — aus neutralem

¹⁾ Näheres s. bei L. Wöhler, Die pseudokatalytische Sauerstoffübertragung des Platins, Habil.-Schrift, Karlsruhe 1901, 23—27.

²⁾ Chem. Centralblatt 1903, I, 917.

³⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 9, 235.

⁴⁾ Mond, Ramsay und Shields, Zeitschr. für phys. Chem. 25, 685.

⁵⁾ Zur Chemie des Platins, Stuttgart 1836, S. 6.

Natriumformiat schon in der Kälte —, genau so wie sauerstoffhaltiger Mohr.

Die unvergleichlich lebhafteren Oxydationswirkungen des Platinsauerstoffs im Vergleich zu molekularem Sauerstoff gaben angesichts der Unmöglichkeit einer Platinoxydation Veranlassung zur Annahme von atomistischem Sauerstoff in fester Platinlösung, wobei für Platin die Voraussetzung dieser besonderen molspaltenden Fähigkeit zu construiren war¹⁾. E. Bose²⁾ erwähnt in neuer Zeit in einer ausführlichen Arbeit über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase als weiteres Argument für die Annahme einer einfachen Lösung des Sauerstoffs im Platin, dass »ausser durch die Edelmetallnatur des Platins die Annahme einer chemischen Verbindung durch die Leichtlöslichkeit des Platinhydroxyduls in Chlorwasserstoffsäure sehr unwahrscheinlich gemacht wird, während bekanntermaassen sauerstoffhaltiges Platin völlig beständig ist.«

In Folgendem soll nun gezeigt werden, dass diese Voraussetzungen nunmehr gegenstandslos geworden sind, dass Platin durch Luft und Sauerstoff bei jeder Temperatur direct oxydirbar ist, dass sauerstoffhaltiges Platin sich durchaus oxydisch verhält und dementsprechend sich auch in Salzsäure löst. Wie weit diese neuen Thatsachen genügen, die katalytischen Oxydationswirkungen des Platins auf Zwischenoxydbildung zurückzuführen, sie als Uebertragungskatalysen anzusprechen, nach der von C. Engler und mir³⁾ vertretenen Anschauung, wird an anderer Stelle von mir erörtert werden.

I. Oxydirbarkeit des Platinmohrs.

Am reichlichsten von allen Platinformen absorbiert den Sauerstoff bekanntlich Platinmohr, und mit ihm wurden daher zuerst Versuche angestellt. Die Darstellung geschah nach O. Loew's Vorschrift aus 25 g Platinchlorid, 35 g (45-procentiger) Formaldehydlösung und 25 g Natron (aus Metall). Der schwarze Niederschlag wurde ausgewaschen und auf dem Wasserbade unter Luftzutritt getrocknet.

A) Oxydirende Wirkung des Mohrs gegen Jodkalium. Der so dargestellte Mohr bläut neutrale Jodkaliumstärke, beim Ansäuern wird die Reaction sehr stark. Kurz nach der Darstellung zeigt der Mohr diese Reaction noch nicht.

¹⁾ Bodländer, »Ueber langsame Verbrennung«, Stuttgart 1899, S. 395, 421 und 431.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 707.

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 29, 1 [1901].

Es liegt nahe, diese Wirkung kleinen Mengen Salpetrigsäure zuzuschreiben, die sich nach Illosvay¹⁾ beim Ueberleiten von Luft über glühenden Platinmohr bildet, oder Spuren Nitrit, die nach Loew²⁾ aus Luft und Alkali in Gegenwart von Platinmohr entstehen — Reactionen, die ich bestätigt fand. Thatsächlich habe ich auch Spuren von freier Salpetrigsäure neben Spuren Nitrit im Platinmohr nachweisen können; ihre geringen Mengen stehen aber in keiner Beziehung zu der äusserst kräftigen Mohrreaction gegen Jodwasserstoff. Um dies objectiv zu zeigen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Es wurde Platinmohr, der durch Reduction mit Wasserstoff aus Platinchlorid hergestellt, also sicher frei von Luft war, nachdem der Wasserstoff zuvor mit luftfreiem Kohlendioxyd entfernt worden war, im elektrolytisch, aus luftfrei gemachter Natronlauge mit Nickelelektroden erzeugten und gewaschenen Sauerstoff auf siedendem Wasserbade unter Luftabschluss 8 Stunden hindurch erwärmt. Er zeigte auf Zusatz von neutralem Jodkalium und Stärke unter Luftabschluss deutliche Bläuung, die auf Zusatz von Schwefelsäure sehr stark wurde, obwohl die Bildung von Salpetrigsäure hier ganz ausgeschlossen war.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 260° im Vacuum und ebenso durch mehrtägiges Stehen im Vacuum über Natronkalk verändert sich diese oxydirende Eigenschaft gegen neutrales Jodkalium nicht und ebensowenig beim Aufkochen oder Waschen mit heissem Wasser. Erst durch etwa einstündiges Kochen mit Wasser erscheint die Reaction auf neutrales Jodkalium vernichtet, um nach einigem Stehen an der Luft sich wieder herauszubilden, bei längerem Kochen wieder zu verschwinden, u. s. f. Die Reaction in saurer Lösung bleibt selbst nach mehrtägigem Kochen mit Wasser und auch mit $\frac{2}{1}n$ -Schwefelsäure unverändert, sodass Salpetrigsäure schon dadurch ganz ausgeschlossen war. Die Bläuung in neutraler Lösung ist an sich nicht ungewöhnlich, da begrenzte Mengen Jod sehr wohl neben Alkali bestehen können³⁾. Da diese letzte Reaction aber nach langem Kochen des Mohrs verschwindet, so sei die Vermuthung gestattet, dass es sich beim Platinmohr um zwei Oxyde handelt, deren eines, unbeständig und von lebhafterer Oxydationswirkung, beim Kochen sich zersetzt oder in das beständigere zweite Oxyd sich umlagert⁴⁾.

B) Die Sauerstoffmenge im Platinmohr. Diese oxydirende Wirkung des Platinmohrs gegen Jodkalium ist um so stärker, je länger der Mohr der Luft ausgesetzt war, und besonders stark, wenn er lange Zeit bei Wasserbadtemperatur im Sauerstoff getrocknet war. Im engen

¹⁾ Diese Berichte 23, Ref. 86 [1890]. ²⁾ Diese Berichte 23, 1443 [1890].

³⁾ Förster und Gyr, Zeitschr. für Elektrochem. 9, 2 und 226.

⁴⁾ C. Engler und L. Wöhler, Zeitschr. für anorgan. Chem. 29, 1 ff.

Zusammenhänge damit steht die Menge des vom Platinmohr aufgenommenen Sauerstoffs. Das Gleichgewicht stellt sich dabei sehr langsam ein, sodass die Gewichtszunahme anfangs zwar schnell erfolgt, solange die feinsten Platintheilchen sich noch schnell oxydiren, später aber so langsam, dass scheinbar Gleichgewicht eingetreten ist, d. h. keine merkliche Gewichtszunahme nach einiger Zeit mehr zu erkennen ist, und erst bei Erhöhung der Temperatur durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit nunmehr eine weitere Gewichtszunahme eintritt. Bei Lösungen stellt sich im allgemeinen das Gleichgewicht rascher ein, und eine Verschiebung des Gleichgewichts durch Temperaturerhöhung kann bei einem exothermischen Lösungsvorgang, nicht eine Aufnahme von Sauerstoff, sondern im Gegentheil nur eine Zersetzung des Products, also einen Verlust an Sauerstoff, zur Folge haben, sodass die sehr langsame, aber andauernde Aufnahme von Sauerstoff bei Temperaturerhöhung gegen eine einfache Lösung des Sauerstoffs im Platin spricht.

Versuch 1. 0.5133 g Mohr, im Exsiccator getrocknet, wurden im Sauerstoff erhitzt, zuerst im Toluolbade auf 109°, dann im Xylolbade auf 137° und schliesslich lange Zeit hindurch auf 280° im Diphenylaminbade, und nach je 2—3 Tagen das Gewicht festgestellt.

Im Toluolbade	1.	0.5098,	Differenz: — 0.0035
bei 109°.	2.	0.5131,	» + 0.0033
	3.	0.5141,	» + 0.0010
	4.	0.5141,	» ± 0.0000
Im Xylolbade	5.	0.5128,	» — 0.0013
bei 137°.	6.	0.5141,	» + 0.0013
	7.	0.5148,	» + 0.0007
Im Diphenylamin-	8.	0.5141,	» — 0.0007
bade bei 280°.	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,	» + 0.0000
	21.	0.5216,	» + 0.0000

Die aus vorstehender Tabelle zu ersiehende Abnahme des Gewichts bei der jeweiligen ersten Wägung nach Erhöhung der Temperatur ist auf einen weiteren Verlust von Wasser durch die höhere

Erhitzung zurückzuführen, welches von Platinmohr mit grosser Zähigkeit, selbst noch über 300° , festgehalten wird. Enthielt doch dieser 3—4 Wochen hindurch auf 280° erhitzte Mohr noch immer 1 pCt. Wasser. Es wird hierdurch allerdings unmöglich, die absolute Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zu ermitteln. Sicher wurden jedoch während des Erhitzens von 109 — 280° in einer Gesamtzeit von 6 Wochen mehr als $0.5216 - 0.5098 = 0.0118 = 2.3$ pCt. Sauerstoff aufgenommen; denn das ist die Gewichtszunahme des erhitzten Mohrs, und hierdurch wie durch die folgenden Versuche ist die Oxydirbarkeit fein vertheilten Platinmohrs durch Sauerstoff festgestellt. Andauernde Sauerstoffaufnahme bei höherem Erhitzen mit scheinbarem Gleichgewicht zeigen dann noch nachstehende Versuche:

Versuch 2a. Eine Probe des mit Formaldehyd hergestellten Mohrs, der im evacuirtten Exsiccator getrocknet war, wurde gleich nach der Darstellung auf ihren Sauerstoffgehalt geprüft und erwies sich als sauerstofffrei. Zu diesem Zwecke wurde er zuerst im Schiffchen eines Verbrennungsrohrs in Luft geglüht, in üblicher Weise das entweichende Wasser bestimmt und ebenso kleine Mengen Kohlendioxyd, welche den Spuren mitgerissener organischer Substanz entstammen, die durch Waschen des amorphen Mohrs nicht völlig entfernbar sind. Darauf wurde noch in Wasserstoff geglüht, um die letzten Reste Sauerstoff zu entfernen, die in Wasserstoff leicht, in Luft erst bei heller Rothgluth fortgehen. Weil in Wasserstoff geglühtes Platin an der Luft durch Wasserbildung feucht wird, ist nachher noch einmal in Luft zu glühen und das Schiffchen in einem verschlossenen, mit zwei Fässchen versehenen Wägeröhrchen zu wägen. Das vorher feinst vertheilte, schwarze, lockere Platinpulver ist danach ein stark gesinterter zusammengebackener Kuchen, der völlig metallisch aussieht. Da die Menge Kohlendioxyd bei sorgfältigem Auswaschen des Mohrs sehr gering ist, nur etwa 0.1 pCt., so kann dieselbe direct als organische Substanz mit dem Wasser vom Glühverlust in Abzug gebracht werden und ergiebt dadurch den Sauerstoffgehalt des Mohrs

a) Angew. Mohr 0.4257 g, met. Pt 0.4147 g, Glühverlust 0.0110 g, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 0.0110 g, O_2 0.0000 g = 0 pCt.

Der Mohr reagirte kaum sichtbar gegen Jodkaliumstärke. Nachdem er 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur im Sauerstoff gestanden, enthielt er 0.82 pCt. Sauerstoff und reagirte stark.

b) Angew. Mohr 1.2877 g, met. Pt 1.2532 g, Glühverlust 0.0345 g, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 0.0240 g, O_2 0.0105 g = 0.82 pCt.

Hierauf wurde der Mohr etwa 2 Tage auf dem Wasserbade erhitzt und besass darauf 1.14 pCt. Sauerstoff.

c) Angew. Mohr 1.9977 g, met. Pt 1.9387 g, Glühverlust 0.0590 g, $H_2O + CO_2$ 0.0363 g, O_2 0.0227 g = 1.14 pCt.

Von diesem Mohr wurden dann 3.0147 g weitere 4 Tage auf dem Wasserbade im Sauerstoff erhitzt und nahmen dabei nur um 0.0002 g zu. Es war also fast constant. Nach Erhöhung der Temperatur auf 250° stieg das Gewicht jedoch wieder, in 20 Stunden auf 3.0187 g, trotzdem noch gleichzeitig Verlust an Wasser eingetreten war, sichtbar durch die Bildung von Tröpfchen bei Beginn der Temperatursteigerung. Nach weiteren 24 Stunden betrug das Gewicht 3.0190 g, war also auch hier wieder fast constant geworden. Trotzdem trat nach erneuter Steigerung der Temperatur auf 290° in 48 Stunden wieder eine Zunahme um 3 mg, nach weiteren 6 Tagen noch um 2.5 mg ein. Nach einer letzten geringen Steigerung auf etwa 300° wurde schwache Dissociation merklich. Das Gewicht nahm etwas ab. Wie weiter unten gezeigt werden wird, beginnt die Dissociation von Platindioxyd bei dieser Temperatur.

Im Ganzen enthielt der Mohr alsdann 2.35 pCt. Sauerstoff.

d) Angew. Mohr 1.6727 g, met. Pt 1.6150 g, Glühverlust 0.0577 g, $H_2O + CO_2$ 0.0184 g, O_2 0.0393 g = 2.35 pCt.

Versuch 2b. Wenig fein vertheilter, grobkörniger Mohr, dargestellt durch schwaches Erhitzen von reinem Kaliumplatinchlorid in Wasserstoff¹⁾ und Auskochen mit Wasser zur Entfernung des Chlorkaliums, besass nach vielstündigem Erhitzen auf 100° im Metallbade das Gewicht . . . 0.3475 g
Bei Erhöhung der Temperatur auf 150° nach 6 Stunden . . . 0.3476 »
» » » » » 200° » 48 » wieder . 0.3476 »
» » » » » 280° » 96 » dagegen 0.3506 ».

Obwohl der Mohr also lange Zeit hindurch selbst noch nach geringer Temperatursteigerung constantes Gewicht hatte, nahm er bei energischer Temperaturerhöhung dennoch von neuem wieder Sauerstoff auf.

Versuch 3. Um grössere Beträge aufgenommenen Sauerstoffs auch beim Erwärmen von Mohr auf nur 100° zu erhalten, wurde noch eine grössere Menge eines anderen, sehr langsam ausgefallenen und daher sehr fein vertheilten Mohrs (5.4506 g) im Sauerstoff auf 100° 8 Tage hindurch erhitzt und hierbei eine Sauerstoffaufnahme von 0.1045 g, d. h. von 1.92 pCt. constatirt.

C) Verhalten des im Platinmohr befindlichen Platinoxids gegen Säuren.

Verdünte Schwefelsäure vermag Platinmohr — 0.1 g wurde dabei angewandt — Platin nur in minimalsten Spuren zu entziehen —

¹⁾ Smith, Jahresber. 1872, 277.

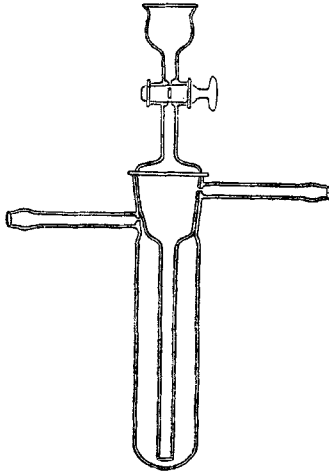
Platinschwamm giebt nichts ab —, sodass nach dem Verdampfen des Filtrats und Lösen des geglühten Rückstandes in Königswasser mit Zinnchlorür nur sehr schwache Gelbfärbung eintritt, colorimetrisch etwa $\frac{2}{100}$ mg Platin in 15 ccm Lösung entsprechend, während schon $\frac{1}{10}$ mg Platin bei dieser schärfsten Platinreaction rothe Färbung erzeugt. Bei der mehrfachen Wiederholung dieser Operation mit dem Rückstande wurden übrigens niemals auch nur die geringsten Spuren Platin mehr gelöst, obwohl die Reaction 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 in Folge feinsten Vertheilung durch das Filter gegangen sein. Zwar wurde hier wie überall, wo Platinmohr zu filtriren war, mit gehärteten Filtern (Schleicher & Schüll, No. 575) gearbeitet, aber Spuren colloidalen Platins gingen auch durch diese hindurch.

Salpetersäure löst ebenso wenig Platin aus Mohr wie Schwefelsäure, und geradeso verhält sich reine, chloridfreie Salpetersäure.

Verdünnte Salzsäure dagegen löst beträchtliche Mengen Platin bei Luftabschluss, 10—18 pCt., aus dem activen Mohr, je nach der Vorbehandlung und Vertheilung desselben. Die bekannte schwarze Mohrsuspension wird dabei sofort klar, eine ganz frappante Erscheinung. Der nicht lösliche Rückstand enthält keinen fein vertheilten Platinmohr, er ist grobkörnig, compact, und setzt sich aus der klaren, gelben Lösung sofort schwer zu Boden. Das fein vertheilte Platin war eben oxydirt und wurde daher von Salzsäure fortgelöst. Der von löslichem Oxyd befreite Rückstand wirkt deshalb auch auf saures Jodkalium nicht mehr ein und ist in Salzsäure nicht merklich löslich, wenn bei den Lösungsversuchen Sauerstoff völlig ausgeschlossen wird. Freilich ist das ziemlich schwierig, weil die Salzsäure Luft enthält, und bei Einwirkung dieser bekanntlich sehr leicht fein vertheiltes Platin von Salzsäure gelöst wird. Zwar haben Versuche, die Hr. stud. Gottlob-Otto auf meine Veranlassung ausführte, gezeigt, dass Platinmohr, durch Reduction aus reinem Platinchlorid mit Wasserstoff hergestellt, sich in concentrirter Salzsäure auch unter Luftabschluss in einer Atmosphäre reinen Kohlendioxids löst, jedoch erst nach 24-stündigem Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr, und auch dann nur in sehr geringen Mengen, in 20 ccm nur 1 mg = $\frac{1}{20}$ pCt. Platin. Beim Erhitzen auf nur 160° löst es sich dagegen nach 24 Stunden in concentrirter Salzsäure auch nicht in Spuren. Die Bestimmung der Platinmenge erfolgte stets colorimetrisch durch Versetzen der klaren Lösung mit Zinnchlorür und Vergleich der entstandenen Färbung mit derjenigen durch eine bestimmte

Menge Platinchlorid. Demnach kann die Löslichkeit des Platins in Salzsäure an sich bei diesen Versuchen keine Rolle spielen.

Die Lösungsversuche mit dem oxydirten Mohr wurden in neben skizzirtem Gläschen ausgeführt, das zuvor mit dem gewogenen Mohr



versehen, evacuirt und dann mit Kohlendioxyd, der grösseren Reinheit wegen aus Natriumkaliumcarbonat im Norblad'schen Entwickler dargestellt, gefüllt ward. Die Salzsäure, frisch durch Einleiten von Gas in heisses Wasser bereitet, wurde dann hinzugegeben und schwach erwärmt. Auch Schwefligsäure löst bei nur schwachem Erwärmen Platin aus dem Mohr, und grobkörniges, inactives, unlösliches Platin bleibt, wie nach der Behandlung mit Salzsäure, zurück.

Auf diese Weise liessen sich aus dem — Versuch 1 unter B — erwähnten, stark oxydirten Mohr 12 pCt. an metallischem Platin ausziehen, bestimmt durch Wägen des eingedampften und geglühten salzsauren Auszugs.

Versuch 1. Angew. oxyd. Mohr 0.2216 g, H_2O 0.0029 g, ungelöst. met. Pt 0.1890 g, von HCl gelöst. met. Pt 0.0262 g = 12 pCt.

Der aufgenommenen Menge Sauerstoff entsprechend wäre eine grössere Löslichkeit, etwa 25 pCt., zu erwarten, wenn der gesammte Sauerstoff in Form löslichen Monoxyds vorhanden wäre; denn dieses enthält 7.6 pCt. Sauerstoff, und um 2.3 pCt. hatte das Gewicht des Platins während des Erhitzens zugenommen. Ein Theil des bei hoher Temperatur aufgenommenen Sauerstoffs ist aber als wasserarmes Platinmonoxyd und als Platindioxyd vorhanden, das aus Monoxyd un schwer sich bildet, und das, wie jenes, nach dem Erhitzen auf 280° in verdünnter und concentrirter Salzsäure fast unlöslich ist. Dass noch ein in Salzsäure unlösliches Oxyd im Rückstande bleibt, lässt sich direct dadurch zeigen, dass derselbe nach dem Auswaschen zwar nur sehr allmählich auf Jodwasserstoff, aber auf Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure stark bläuend, also oxydirend, wirkt, während in Wasserstoff geglüht, d. h. oxydfreier, Mohr natürlich hierbei ohne Wirkung ist.

Ein Mohr, der nur auf dem Wasserbade, aber Wochen hindurch, der Luftoxydation ausgesetzt war, hatte eine Löslichkeit in Salzsäure von 18 pCt. an metallischem Platin.

Versuch 2a. Angew. Mohr 0.2517 g, gel. met. Pt 0.0456 g = 18.1 pCt.
 » 2b. » » 0.2470 », » » » 0.0432 » = 18.0 »

Ein anderer Mohr verlor an Salzsäure etwa 16 pCt. metallischen Platins.

Versuch 3a. Angew. Mohr 0.5067 g, gel. met. Pt 0.0764 g = 15.5 pCt.
 » 3b. » » 0.2892 », » » » 0.0442 » = 16.1 »

Wieder in einem anderen Mohr wurde die Menge des in Salzsäure löslichen Platins zu 13.5 pCt. bestimmt und gleichzeitig der im Mohr vorhandene Sauerstoff zu 1.1 pCt. gefunden.

Versuch 4'. Angew. Mohr 0.8574 g, gel. met. Pt 0.1154 g = 13.5 pCt.
 » 4''. » » 0.8574 », Glührückstand 0.8296 g, H₂O + CO₂ 0.0185 g, O₂ 0.0093 g = 1.1 pCt.

D) Bestimmung der Verbindungsform des Sauerstoffplatins im Mohr.

Von den bekannten Platinsauerstoffverbindungen lösen sich sowohl Platinoxydulhydrat wie Platinoxydhydrat in Salzsäure, und das zur Hydratbildung nöthige Wasser ist im Platinmohr vorhanden. Von vornherein ist es allerdings unwahrscheinlich, dass das weisse bis ockergelbe Platindioxydhydrat als Hauptbestandtheil im schwarzen Mohr vorhanden ist, und das wasserärmere braune Oxydhydrat, sowie das schwarze wasserfreie Platindioxyd sind unlöslich in Salzsäure. Oxydul wie Oxydulhydrat dagegen sind schwarz und in Salzsäure löslich, Letzteres, gerade wie das im Mohr befindliche Oxyd, sogar leicht löslich. Dem entspricht auch das chemische Verhalten des Platinmohrs, das demjenigen des Oxydulhydrates, wie das noch weiter ausgeführt werden wird, äusserst ähnlich ist. Ramsay und Shields¹⁾ fanden bei der Absorption des Sauerstoffs durch Platinmohr, dass die dabei entwickelte Wärmemenge fast genau der von Thomsen für die Bildung von Platinoxydulhydrat berechneten entspricht. Ein directer zahlenmässiger Nachweis für die Gegenwart von Oxydulhydrat im Platinmohr war daher wünschenswerth.

Zur Bestimmung der Verbindungsform des Sauerstoffs im Platinmohr bedarf es, ausser der Kenntniss von der Menge gelösten metallischen Platins, noch derjenigen der Sauerstoffmenge, welche mit dem Platin chemisch verbunden und in Lösung gegangen war. Es wurde daher ein Mohr, welcher durch Kochen mit Soda und darauf mit Essigsäure von jeder Spur Chlorid befreit war, in elektrolytisch hergestelltem Sauerstoff auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und sein Sauerstoff in erwähnter Weise bestimmt. Ein anderer Theil des Mohrs wurde im oben skizzirten Gläschen in Kohlendioxyd mit

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 25, 685.

$\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure unter schwachem Erwärmen zehnmal ausgezogen, zwanzigmal mit ausgekochtem Wasser gewaschen, mit einem warmen, trockenen Kohlendioxidstrom¹⁾ getrocknet und gewogen. In der Hauptmenge dieses Rückstandes wurden durch Glühen Wasser und metallisches Platin bestimmt, und aus der Differenz ergab sich der nicht mit Salzsäure herausgelöste Sauerstoff des ungelösten Rückstandes. Zieht man diesen letzteren Sauerstoff ab von dem Gesamtsauerstoff des Mohrs, so erhält man diejenige Menge, welche mit dem gelösten Platin in Lösung gegangen war. Das hierbei gelöste Platin wurde nach Filtration durch ein mehrfaches Filter, nach dem Eindampfen und Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt. Aus den beiden Daten, der Menge des mit Salzsäure in Lösung gegangenen Platins und derjenigen des mitgelösten Sauerstoffs, ergibt sich dann die procentische Zusammensetzung der gelösten Verbindung.

Drei Analysen ergaben hierbei für 100 Theile wasserfreien Platinsauerstoffs 6.05, 7.43 und 7.36 pCt. Sauerstoff, während wasserfreies Platinoxidul theoretisch 7.6, Platindioxyd 14.1 pCt. Sauerstoff enthält. Der Mohr war bei Zimmertemperatur in Sauerstoff nur kurze Zeit activirt worden und enthielt daher, im Vergleich zu anderen Proben, nur wenig Sauerstoff, nur 0.6 pCt.

	Versuch		
	1a	2a	3a
Angewandter Mohr	0.3389	0.9197	0.5614 g
Metallisches Pt	98.52	98.46	98.37 pCt.
H ₂ O	0.82	0.87	0.78 »
CO ₂	0.08	0.08	0.08 »
O ₂ (aus der Differenz)	0.56	0.60	0.65 »

Im Mittel 0.6 pCt. Sauerstoff.

	Versuch		
	1b	2b	3b
Angewandter Mohr	1.0279	1.7084	1.5738 g
Gelöstes Pt	0.0684	1.1032	0.1035 »
Ungelöster Theil	0.9499	1.5904	1.4580 »
Analyse des ungelösten Mohrs:			
Angewandter Mohr	0.9420	1.5731	1.3914 g
Metallisches Pt	0.9347	1.5619	1.3821 »
H ₂ O + CO ₂	0.0055	0.0092	0.0082 »
O ₂ (aus der Differenz)	0.0018	0.0020	0.0011 »
O ₂ des ursprünglichen Mohrs (0.6 pCt.)	0.0062	0.0103	0.0094 »
O ₂ des gelösten Mohrs	0.0044	0.0083	0.0083 »
Bezogen auf (Pt + O)	6.05 pCt.	7.36 pCt.	7.43 pCt. O ₂

¹⁾ S. Treadwell, quantit. Analyse 1902, 27.

Damit die geringen Mengen organischer Verunreinigung ganz vermieden bleiben, wurde auch mit einem anderen Mohr gearbeitet, der frei von solcher war. Den reinsten Mohr würde das nach G. Bredig¹⁾ durch Zerstäuben von Platinelektroden im elektrischen Lichtbogen unter Wasser erhaltene Platinsol nach seiner Coagulirung beim Kochen liefern. Es entstehen aber dabei nur so geringe Mengen, dass nach einigen Versuchen diese Methode verlassen wurde. Aus reinem, umkrystallisirtem Kaliumplatinchlorid wurde dann nach Smith durch Reduction in Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur ein schwarzes Pulver erhalten und sorgfältigst durch Auswaschen von Chlorkalium befreit. Freilich ist dieser Mohr weit weniger fein vertheilt als der nach Löw dargestellte, seine Oxydation an der Luft auf dem Wasserbade erfordert mehrere Tage, und er nimmt deshalb bei gleichen Bedingungen nicht soviel Sauerstoff auf wie jener. Sein Wassergehalt ist etwa der gleiche wie der der früheren Präparate, und die Wassertröpfchen können hier wie dort beim Glühen im Rohr als Beschlag wahrgenommen werden. Bei der in gleicher Weise, wie an obigen Proben, ausgeführten Untersuchung ergab sich hier durch zwei Analysen 7.1 und 7.8 pCt. Sauerstoff im gelösten Platinoxydul (berechnet: 7.6 pCt.).

	Versuch	
	4a	5a
Angewandter Mohr	2.5368	0.5906 g
Metallisches Pt	2.5057	0.5803 »
H ₂ O	0.0169	0.0039 »
O ₂ (aus der Differenz)	1.2 pCt.	1.1 pCt.
Mittel: 1.15 pCt.		

	Versuch	
	4b	5b
Angewandter Mohr	2.5537	0.6646 g
Gelöstes Pt	0.1545	0.0474 »
Ungelöster Theil	2.3802	0.6127 »
H ₂ O des unlöslichen	0.0097	0.0039 »
O ₂ » »	0.0193	0.0047 »
Metallisches Pt des unlöslichen	2.3512	0.6041 »
O ₂ des ursprünglichen Mohrs .	0.0311	0.0087 »
O ₂ des gelösten Mohrs	0.0118	0.0040 g
Berechnet auf (Pt + O)	7.1 pCt.	7.8 pCt.

Die Ausführung der Analysen erfordert besondere analytische Uebung und mit Sachkenntniss verknüpftes, äusserst sorgfältiges Arbeiten, weil die Resultate gegen kleine Ungenauigkeiten in Folge des

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

hohen Atomgewichts von Platin gegenüber Sauerstoff und in Folge der indirecten Bestimmung des Sauerstoffgehalts aus Wägungsdifferenzen sehr empfindlich sind. Dieses und insbesondere die Thatsache, dass beim Auflösen des Oxydulhydrats in Salzsäure bei zu starkem Erhitzen ein kleiner Theil freiwillig in die extremen Stufen, metallisches Platin und Platindioxyd, zerfällt, d. h. unter Abscheidung von Platin zu Platinchlorid sich löst, sodass die Resultate mehr zufällig übereinstimmende sein konnten, machte deshalb den sichtbaren Nachweis von Platinoxydul in dem salzsauren Auszug des Platinmohrs noch wünschenswerth. Mit Natron gelingt es nicht, aus Platinchlorür ohne weiteres Oxydul zu fällen, wohl aber aus neutraler Lösung, und noch besser durch Kochen mit Soda. In der That wird auch der an sich durch Platinchlorür schon etwas dunkel gefärbte salzsaure Auszug des Platinmohrs durch Soda beim Kochen sofort tiefschwarz, gerade wie eine Lösung von Platinoxydul in Salzsäure durch Soda wird, und der Niederschlag, Oxydulhydrat, setzt sich langsam ab. Platinoxydhydrat ist dagegen in reinem Zustande weiss, meist jedoch gelb gefärbt.

Damit ist festgestellt, dass mindestens ein sehr grosser Theil des im Platinmohr befindlichen Sauerstoffs in der Platinoxydulstufe vorhanden ist, und da die gleichfalls vorhandene Wassermenge — ca. $\frac{2}{3}$ pCt. — beim Erhitzen sich so verhält, wie meist sonst nur chemisch gebundenes Wasser und gerade so wie das Wasser des Platinoxydulhydrats (s. unten), auch der für Platinhydroxydul — mit etwa 8 pCt. Wasser — geforderten Menge entspricht, so ist es zugleich wahrscheinlich, dass das lösliche Oxydul als Hydrat vorhanden ist, weil dieses sich ungleich leichter löst als das wasserfreie Oxydul. Indessen muss auch von diesem Letzteren im Mohr vorhanden sein; denn gerade wie von diesem, so werden auch von dem ungelöst gebliebenen Mohr, der noch eine beträchtliche Menge chemisch gebundenen Sauerstoffes enthält, — der ungelöste Rückstand im eben erwähnten Versuch 4b und 5b enthält z. B. noch $\frac{3}{5}$ des ganzen aufgenommenen Sauerstoffes — beim Kochen mit concentrirter Salzsäure neue Mengen Platin in Lösung gebracht.

E) Vergleich von Platinmohr mit Platinoxydul: Zu der bereits beschriebenen Eigenschaft des Mohrs, Jodwasserstoff zu oxydiren, beobachtete ich noch die starke Bläuung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure durch Oxydation und stellte fest, dass Mohr auch in wässriger Lösung durch viele organische Substanzen völlig reducirt wird, wobei diese Letzteren grossentheils zu Kohlendioxyd verbrannt werden. Der Nachweis wurde durch Erhitzen der fraglichen Substanzen in wässriger Lösung mit Platinmohr in kohlendioxydfreier Luft geführt, wobei das entweichende Kohlendioxyd

durch Trübung vorgelegten Kalkwassers sichtbar gemacht wurde. So lassen sich Oxalsäure, Harnstoff, Zucker und Stärke¹⁾ durch Platinmohr oxydiren, auch neutrales Natriumformiat und Kaliumoxalat, und selbst Essigsäure wird beim Erwärmen damit zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. 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 oxydirt sich auch leichter wieder, schon an der Luft nach einigen Stunden, weil das fein vertheilte Metall nicht fortgelöst, nur reducirt wurde. Durch Zufall beobachtete ich, dass auch Kautschuk mit concentrirter Schwefelsäure den Mohr sofort inactiv gegen Jodwasserstoff macht und ihn ganz körnig verändert. Das Platin ist darauf völlig unlöslich in Salzsäure.

Ausserdem fand ich, dass bicarbonat-alkalische Arsenigsäure von sauerstoffhaltigem Platinmohr, auch bei Luftabschluss unter Arseniatbildung oxydirt wird, nicht nur, wie Mulder und van der Meulen²⁾ zeigten, durch directe Uebertragung des Luftsauerstoffs. Zum Vergleich dieser Reaction mit derjenigen der Einwirkung von Mohr auf Arsenigsäure bei Gegenwart von Luft, und der Oxydation der Arsenigsäure durch Luft ohne Platin wurden neben einander folgende drei Versuche ausgeführt:

Versuch 1a. 0.5 g Mohr wurden auf dem Wasserbade in zugestöpelter Flasche unter Luftabschluss zwei Tage lang erhitzt. Verbrauch waren 150 ccm $\frac{1}{100}$ -As₂O₃ von 500 ccm.

b) 0.5 g Mohr wurden in einer gleichgrossen offenen Flasche auf dem Wasserbade erhitzt, und es wurde nach Ergänzung des verdampften Wassers gefunden, dass nach vier Tagen die 500 ccm As₂O₃ sich ganz oxydirt hatten.

c) Die gleiche Menge As₂O₃ wurde in offener Flasche ohne Mohr erhitzt und hierbei nach 5 Tagen gefunden, dass nur 75 ccm oxydirt waren.

Daraus geht hervor, dass auch unter Luftabschluss Mohr Arsenigsäure zu oxydiren vermag. Die umgewandelte Menge Arsenitrioxyd wurde durch Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung bestimmt. Doch muss man dabei Sorge tragen, dass kein Platin durch's Filter in den zur Titration angewandten aliquoten Theil der Arsenflüssigkeit übergeht, weil fein vertheiltes Platin $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung unter Bildung einer rothen Lösung von Platinjodür zu absorbiren vermag. Die absolute Menge der durch Mohr oxydirten Arsenigsäure und damit die Menge activen Sauerstoffs festzustellen, gelingt nicht, weil sich, wie in besonderer Abhandlung gezeigt werden soll, über dieser Reaction eine

¹⁾ Daher tritt eine Bläuung nicht auf, wenn man zuerst den Mohr mit viel Stärke unter Erwärmen umschüttelt, und dann erst Jodkalium zufügt.

²⁾ J. B. 1883, S. 331.

recht merkwürdige zweite Reaction lagert, welche ebenfalls Arsenigsäure verbraucht, aber unter Platinarsenidbildung, sodass sich für die oxydirte Menge Arsentrioxyd enge Grenzen nicht finden lassen und immer viel mehr Arsenigsäure verbraucht wird, als dem Sauerstoffgehalt des Mohrs entspricht.

Alle diese Oxydationswirkungen gegen Jodkalium, Arsenigsäure, Diphenylamin, Essigsäure, Oxalsäure, Alkohol u. v. a. werden, wie von Platinmohr, in gleicher Weise von Platinoxydulhydrat hervorgebracht, ebenso, wie schon erwähnt, entgegen Döbereiner's Angaben, die Oxydation von Kaliumoxalat und Natriumformiat. Quantitativ wird auch Platinoxydul beim Erwärmen mit Essigsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd zu Metall reducirt. Es reagirt alsdann, wie der gleicherweise behandelte Mohr, nicht mehr oxydisch und ist, wie metallisches Platin, völlig unlöslich in kochender Salzsäure, sodass diese mit Zinnchlorür absolut farblos bleibt.

Beim Erwärmen von Mohr mit Hydroperoxyd bis zum Sieden tritt völlige Reduction zu metallischem Platin ein, und dasselbe Verhalten zeigt Platinoxydulhydrat. Das Platin setzt sich körnig und schwer aus der klaren Flüssigkeit ab. Nach dem Trocknen in Kohlendioxyd zeigt es sich passiv gegen Diphenylamin und Jodkalium.

Versuch 2a. Angew. Mohr 0.4235 g, H_2O 0.0036 g, met. Pt 0.4190 g, O_2 0.0009 g = 0.2 pCt. (vorher 1.1 pCt. — vgl. unter D, Versuch 4a und 5a).

Versuch 2b. Angew. Mohr 0.4078 g, H_2O 0.0032 g, met. Pt 0.4039 g, O_2 0.0007 g = 0.17 pCt.

Da sich solcher Mohr sehr leicht auf dem Wasserbade, aber auch schon an der Luft reactivirt, so ist die kleine Menge von Sauerstoff vielleicht während des Abfiltrirens und Auswaschens aufgenommen worden. Das Hydroperoxyd (2 $\frac{1}{2}$ -procentig) wird hierbei vollständig verbraucht, sodass Titanschwefelsäure keine Reaction mehr erzeugt. Bei Anwendung des von E. Merck in den Handel gebrachten 30-procentigen Präparates tritt durch die Reaction starke Erwärmung und explosionsartiges Aufschäumen ein, wobei natürlich auch ohne Erwärmung von aussen Reduction, schnelles Absetzen des Platins und vollständiger Verbrauch des Hydroperoxyds stattfindet. In schwefelsaurer Lösung setzt sich der Mohr fast momentan körnig und zusammengeballt ab und erhält ein Aussehen, wie nach der Behandlung mit Salzsäure, ohne dass aber Platin gelöst wird.

Ebenso wird das Oxydulhydrat sowohl durch alkalische (Versuch 3a) als auch durch saure (3b und 3c) Hydroperoxydlösung beim Kochen vollkommen reducirt, sodass es auf saure Jodkaliumstärke garnicht mehr reagirt. Das Hydroperoxyd wird dabei quantitativ zer-

setzt. Bei der Einwirkung auf eine 30-procentige Lösung tritt so heftige Erwärmung ein, dass auch ohne Erhitzen sich die gleiche Erscheinung zeigt. An der Luft wird von solchem Platin bald Sauerstoff wieder aufgenommen, was sich durch die Reaction gegen Jodkaliumstärke erkennen lässt. Das Platinoxydulhydrat war nach J. Thomson¹⁾ aus Kaliumplatinchlorür durch Erhitzen mit der theoretischen Menge Natron gefällt worden.

Versuch 3a. Angew. Oxydul 0.3652 g, H₂O 0.0054 g, met. Pt 0.3597 g, O₂ 0.0001 g = 0 pCt.

Versuch 3b. Angew. Oxydul 0.3505 g, H₂O 0.0022 g, met. Pt 0.3470 g, O₂ 0.0013 g = 0.37 pCt.

Versuch 3c. Angew. Oxydul 0.4065 g, H₂O 0.0032 g, met. Pt 0.4030 g, O₂ 0.0003 g = 0 pCt.

Diese Versuche bestätigen durch das gleiche Verhalten von Mohr und Oxydulhydrat noch weiter, dass Oxydulhydrat im Mohr vorhanden ist, d. h. dass das fein vertheilte Platin des Mohrs durch Sauerstoff zu Oxydul sich oxydirt.

F) Beobachtungen über den Einfluss der feinen Vertheilung auf die Oxydirbarkeit des Platins:

Die verschieden schnelle Angreifbarkeit der Metalle durch Sauerstoff, je nach ihrer Darstellung und Beschaffenheit, hat nicht etwa, wie das zuweilen bisher angenommen wurde, ihren Grund in einem verschiedenen Energiegehalt der betreffenden Formen, d. h. in der mannigfaltigen Modification des betreffenden Metalls²⁾, sondern wesentlich in seiner Vertheilung und seiner Oberflächenbeschaffenheit. Bei fein vertheiltem, pulvrigem Metall kann die Reactionswärme die weitere Oxydation beschleunigen, da die Theilchen, je feiner sie sind, um so mehr die Wärmeableitung hindern und dadurch local die Temperatur, also auch die Reactionsgeschwindigkeit, steigern. Dieser Factor muss bei der Oxydationsgeschwindigkeit um so mehr in's Gewicht fallen, um so auffallender werden, je geringer die Verminderung der freien Energie bei diesem Vorgang ist, je weniger der dritte Factor, die frei werdende Energie, bei der Oxydation für die Erhöhung der Reactionsgeschwindigkeit nutzbar wird, d. h., je weniger exotherm die Oxydation verläuft. Er ist deshalb sehr wenig augenfällig bei den Alkalimetallen, die sich auch ohne feine Vertheilung leicht zu oxydiren vermögen, deutlich dagegen beim Rosten von Eisenpulver im Vergleich zu Eisen in compacten Stücken und auffallend bei der Autoxydation des Kupfers verschiedener Vertheilung. Auf nassem Wege gefälltes

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 15, 294.

²⁾ Vergl. Zeitschr. für Elektrochem. 9, 645.

Kupfer oxydirt sich schnell, schon nach einigen Stunden oberflächlich an der Luft, während compactes Kupfer bekanntlich gegen Luft wenig empfindlich ist. Polirtes, oder noch mehr geschmolzenes Kupfer, zeigt eine zusammenhängende Oberfläche und hat daher auch nicht stellenweise, wie rauhes Kupfer, feine Vertheilung, ist daher am wenigsten oxydirbar.

Noch ausgeprägter ist der Einfluss der Vertheilung bei der Oxydation des Silbers, am charakteristischsten, seiner Stellung in der Spannungsreihe entsprechend, aber beim Platin. Die weit grössere Reactionswärme der anderen Metalle, des Eisens, Bleis, Kupfers, ermöglicht ihre Oxydation auch in weniger feiner Vertheilung, ihre Oxyde sind aber dafür auch um so schwerer zersetzlich und deshalb keine so hervorragenden Sauerstoffüberträger wie die des Platins.

Daneben wirken zugleich die bei feiner Vertheilung vermehrten Capillarkräfte günstig für die Oxydation, da verdichteter Sauerstoff lebhafter oxydirt als monatmosphärisch¹⁾. Nach Troost und Hautefeuille²⁾ bildet sich Silberoxyd noch bei 300° unter 15 Atm. Druck, während es unter 1 Atm. Druck sich schon bei 250° zersetzt. Sauerstoff von 100 Atm. Druck zeigte allerdings, wie ich feststellte, bei Zimmertemperatur 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 Druck zu gleicher Zeit angestellt wurde, und neutrales Jodkalium wurde garnicht verändert. Der Versuch wurde in einem Autoclaven (von Dr. A. Pfungst in Frankfurt) ausgeführt, den ich durch ein conisch eingefügtes Messingrohr mittelst Verschraubung mit dem Entbindungsconus eines frisch gefüllten Sauerstoffcylinders verbunden hatte. Man erhält dabei im Autoclaven den Druck des Sauerstoffs im Cylinder, also etwa 100 Atmosphären.

Ueber den Einfluss der feinen Vertheilung des Platins auf seine Oxydirbarkeit seien folgende Beobachtungen mitgetheilt. Fein vertheilter Mohr zeigt oxydische Eigenschaften schon nach einigem Stehen an der Luft bei Zimmertemperatur, während der durch Salzsäure von seinen feinsten oxydirten Theilchen befreite Mohr kurzen Erhitzens auf dem Wasserbade, der geglühte, ganz metallische, aber noch verhältnissmässig feinkörnige Mohr, und ebenso der metallgraue zusammenhängende Platinschwamm der gleichen Operation, jedoch viel längere Zeit hindurch, bedarf, oder auch des Erhitzens im Sauerstoff auf 150—200°, um einigermaassen activirt zu werden. Platindraht oder

¹⁾ Ostwald, Grundriss der allg. Chem. 3. Aufl., S. 462.

²⁾ Jahresberichte 77, 202; Le Chatelier, Zeitschr. für physikal. Chem. 1, 516.

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 oxydiren können und saure Jodkaliumstärke schwach bläuen. Dass hier Oxydation vor sich geht, erhellt daraus, dass Platindraht bei gewöhnlicher Temperatur in Sauerstoff elektrisch indifferent bleibt, in der Rothgluth aber polarisirt wird¹⁾).

Durch Glühen verliert das Platin seine feine Vertheilung, 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 oxydirbar und daher weniger activ ist als guter Mohr, dafür aber in der Verwendung — z. B. im Döbereiner'schen Feuerzeug — besser zu handhaben und weniger gegen Temperatursteigerung empfindlich ist als Mohr. Um daher eine einigermaassen feitheilige Structur beim Schwamm zu erhalten, ist seine Herstellung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. Ein sehr heftiges Glühen vor dem Gebläse macht ihn untauglich, weil dadurch die wenigen feinen, oxydirbaren Aussentheilchen in Folge ihrer Feinheit zusammensintern und dadurch zu schwer oxydirbar geworden sind.

Bei der stark exothermischen Reaction der Wasserbildung genügt eine Spur Oxyd im Schwamm, um in Folge der Wärmeentwicklung bei seiner Reduction die Temperatur durch Beschleunigung weiterer Oxydation local so zu steigern, dass der Wasserstoff des Döbereiner'schen Feuerzeugs sich entzündet. Dagegen genügt diese Temperatursteigerung nicht, um ein verdünntes Explosionsgemisch zur Reaction zu bringen. So wird ein Gemisch von $\frac{2}{3}$ Kohlenoxyd und $\frac{3}{5}$ Knallgas von dem gleichen Platinschwamm nicht nur nicht zur Explosion gebracht, sondern nicht einmal langsam vereinigt, vielmehr völlig unverändert gelassen, während es durch den weit besser oxydirbaren Mohr unter Feuererscheinung explodirt. Allerdings sintert infolge der hierbei erzeugten hohen Temperatur der lockere, fein vertheilte, schwarze Mohr zu grauen metallischen Körnchen zusammen, welche mangels der früheren feinen Vertheilung ihre gute Wirkung dauernd verloren haben. Nach 48-stündiger Einwirkung von Schwamm war nur eine Contraction des Gaees von 1.5 ccm, bei einem zweiten Versuche nur von 0.3 ccm bei 100 ccm angewandter Gasmenge wahrzunehmen. Der Versuch wurde sowohl über Quecksilber wie über Wasser als Sperrflüssigkeit vorgenommen. Ebensowenig verbindet frisch bereiteter Schwamm Kohlenoxyd allein mit Sauerstoff im verdünnten Zustande, z. B. im Verhältniss von 20 ccm Kohlen-

¹⁾ Meissner, Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover 1863, S. 261.

oxyd zu 40 ccm O₂ anstatt des theoretischen Verhältnisses von 20 ccm Kohlenoxyd zu 10 ccm O₂. Nach 14 Stunden war nur eine Contraction von 1 ccm eingetreten, während der leichter oxydirbare Mohr auch hier die völlige Umsetzung herbeizuführen vermag¹⁾.

Auch Leuchtgas kommt beim Aufströmen auf Platinschwamm in Luft nicht zur Entzündung und bringt den Schwamm nur zum Glühen. Durch die grosse zusammenhängende Oberfläche wird die Wärme leicht abgestrahlt, daher nicht zur Reactionsbeschleunigung ausgenutzt, und die Temperatur steigt nicht bis zur Zündung des Gases. Hält man aber an den glimmenden Schwamm einen sehr feinen Platindraht, so theilt sich die Wärme diesem metallischen Leiter mit, der durch seinen sehr kleinen Durchmesser ihrer Fortleitung so viel Widerstand entgegengesetzt, dass er zum starken Glühen kommt, und dadurch nunmehr an ihm das Gas sich entzünden kann. Auf dieser Erscheinung beruht eine Construction der Gasselbstzünder, welche aus einer Platinschwammtablette mit mehreren daran befestigten äusserst dünnen Platindrähten als Primärzünder bestehen.

Und wie bei der Oxydation durch Sauerstoff, so zeigt sich der Einfluss feiner Vertheilung auch bei der Oxydation des Platins durch andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure. Während Mohr schon nach dem Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade deutlich oxydirt ist und dann Oxydwirkung zeigt, werden Platinschwamm und -Blech dabei kaum, jedenfalls nicht sichtbar angegriffen, wohl aber der Platinschwamm stark bei 20-stündigem Erhitzen mit Salpetersäure (1.52 spec. Gewicht) auf 200° im geschlossenen Rohre. Nach häufigem Auskochen mit Wasser zeigte solcher Schwamm gegen Jodkalium kräftige Oxydwirkung, und im Rohr hatte sich gleichzeitig etwas gelbes Platinoxydhydrat abgesetzt.

II. Oxydirbarkeit von Platinschwamm durch Sauerstoff.

Ist auch durch den starken Einfluss feiner Vertheilung die Oxydirbarkeit des zusammenhängenden Platinschwamms oder gar der Platinfolie sehr erschwert, so ist sie doch um so erstrebenswerther, als Platinmohr, wie alle colloidalen Fällungen, durch Spuren gleichzeitig mit gelöster Substanzen verunreinigt ist, dann aber auch, weil Platinmohr schon an sich schwarz, die Oxydation daher nicht so augenfällig ist, wie das bei einer Ueberführung von hellgrauem Platinschwamm oder Platinfolie, den reinsten Platinformen, in schwarzes Oxydul oder Oxyd der Fall sein würde.

¹⁾ Ueber die Anstellung der Versuche und die Construction der verwandten Büretten vergl. L. Wöhler, die pseudokatalytische Sauerstoffactivation des Platins, Karlsruhe 1901, S. 57 ff. u. Tafel I.

Es leuchtet ein, dass zwecks Oxydation solchen Platins die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst gesteigert werden muss, am einfachsten und wirksamsten durch Temperaturerhöhung, ohne dass man indessen über die Temperatur hinausgehen darf, bei welcher der durch Wärmezufuhr ebenfalls beschleunigte umgekehrte Vorgang der Zersetzung gebildeten Platinoxids innerhalb der Versuchszeit merklich zu werden beginnt. Es war daher zunächst zu untersuchen, wann die Dissociation der bekannten Platinoxide, des Platinoxiduls und des Platindioxids, eintritt. Dies wurde in der Weise bewerkstelligt, dass die Oxyde im Porzellanschiffchen durch einen Heraeus'schen elektrischen Widerstands-Röhrenofen erhitzt wurden und durch Kohlendioxyd das bei verschiedenen Temperaturen entwickelte Sauerstoffgas in die vorgelegte Messröhre mit Kali getrieben wurde. In Anbetracht der grossen Schwierigkeit, luftfreies Kohlendioxyd zu erhalten, wurde das Gas über dem Kali zur Controlle mit Pyrogallol wieder absorbiert und die dem übrig bleibenden Luftstickstoff entsprechende geringe Sauerstoffmenge in Abzug gebracht. Die jeweilige Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, dessen Drähte ohne besondere Isolation luftdicht durch die beiden Stöpsel der Porzellanröhre geführt waren. Die hier, beim Erhitzen in Kohlendioxyd, gefundenen Temperaturen merklicher Zersetzung der Oxyde sind natürlich nicht die gleichen wie die für Erhitzung von Platinoxid im Sauerstoff, also für den geplanten Versuch, geltenden, aber sie sind jedenfalls niedriger als diese und sollen die obere Grenze der Versuchstemperatur bei der Oxydation bestimmen. Deshalb sollten auch nicht die absoluten Mengen, sondern nur die in gleichen Zeiten von etwa gleichen Substanzquanten bei verschiedenen Temperaturen entwickelten relativen Sauerstoffmengen jeweils entwickelten Gases bestimmt, Hauptwerth aber auf den Beginn nennenswerther Gasentwicklung gelegt werden.

Es zeigte sich nun, dass ca. 0.5 g Platinoxidulhydrat bei 300° nach 63 Stunden nur 0.8 ccm Sauerstoff entwickeln, dass auch bei 365° eine nur geringe Gasentwicklung auftritt, in 4 Stunden nur 0.5 ccm, dass aber bei 392° die beginnende Zersetzung deutlich wahrnehmbar wird. Bei dieser Temperatur entwich in 1 Stunde 1 ccm Sauerstoff, bei 431° waren in 2 $\frac{1}{2}$ Stunden schon 5 ccm Gas vorhanden, d. h. etwa 20 pCt. der Substanz zersetzt, nach insgesamt 15 Stunden bei dieser Temperatur das gesammte Oxydul zerfallen. Der Rückstand war rein metallisch.

Bestätigt wurde diese Beobachtung durch einen zweiten Versuch, die Zersetzung des Platinoxidulhydrats bei constanter Temperatur an der Druckvermehrung zu verfolgen. Die Substanz wurde im Schiffchen mit dem Thermoelement in eine Porzellanröhre gegeben,

zur Wasserabsorption ein Phosphorpentoxydrohr vorgelegt, ein Manometer eingeschaltet, das ganze System evacuirt und abgeschlossen, und nunmehr das Rohr mit Substanz im elektrischen Ofen erhitzt. Der Druck zeigte sich nach der Temperatureinstellung bei 340° 1½ Stunde hindurch constant (13 mm), ebenso bei 367° 2 Stunden lang völlig constant (13.5 mm), bei 400° stieg dagegen der Druck continuirlich, in 80 Minuten auf 19.5 mm, um bei durchschnittlich 420° in 2 Stunden 310, in weiteren 14 Stunden 860 mm, also fast das Maximum, 920 mm, zu erreichen. Da bei constanter Temperatur die zersetzten Mengen proportional der Druckvermehrung sind, so ergibt sich, dass bei 420° in 3 Stunden zersetzt waren $\frac{310-19.5}{860-19.5} = 32$ pCt.

des noch vorhandenen Oxyduls, nach weiteren 13 Stunden fast der gesammte Rest. Platinoxydulhydrat beginnt also erst gegen 400° im Kohlendioxyd oder im Vacuum, deutlich zu zerfallen, zeigt aber unter 365° keine merkliche Zersetzung.

Ganz anders verhält sich das gelbe Platinoxydhydrat. Schon bei 284° beginnt die Sauerstoffentwicklung im Kohlendioxyd wahrnehmbar zu werden, die bei Erniedrigung der Temperatur wieder aufhört. Bei 305° entwickelten 0.286 g Platinoxydhydrat in 3 Stunden 3 ccm Gas, alsdann wurde die Entwicklung langsamer, selbst nach Steigerung der Temperatur, sodass bei 315° in 2 Stunden nur 1 ccm, bei 345° in 15 Stunden nur 1.5 ccm, bei 375° in 6 Stunden nur 0.8 ccm, bei 410° in 16 Stunden gar nur 0.5 ccm frei wurden. Erst bei Steigerung auf 460° wurden wieder grössere Mengen Sauerstoff frei, in 7 Stunden 5 ccm. Hier tritt nämlich die Zersetzung des aus dem Oxydhydrat unter Sauerstoffabgabe primär entstandenen Oxyduls ein. Es lässt sich dies direct dadurch nachweisen, dass das bei 410° restirende Product in Salzsäure gelöst und mit Soda daraus das schwarze Platinoxydulhydrat gefällt werden kann.

Das Oxydulhydrat zersetzt sich bei 410° schneller als das aus Oxyd entstandene Oxydul, welches bei etwas höherer Temperatur erst merklich rasch zerfällt. Es muss das ihrem verschiedenen Wassergehalt zugeschrieben werden. Das gelbe Oxydhydrat, das sich schon auf dem Wasserbade unter Wasserverlust schwarz färbt, war vor dem Versuch 15 Stunden lang auf 280° erhitzt worden und enthielt danach nur noch 2.32 pCt. Wasser, während das Oxydulhydrat, nachdem es 14 Tage hindurch auf 280° erhitzt war, noch immer die für die Formel $\text{PtO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnete Menge Wasser, 8 pCt., hatte, und selbst, nachdem es weitere 16 Tage hindurch auf 405° erhitzt war, noch immer 5.5 pCt. Wasser besass.

Platindioxydhydrat zersetzt sich demnach im Kohlendioxyd etwas merklich schon unter 300° zu Oxydul, das erst

bei etwa 400° zerfällt, um so langsamer, je wasserärmer es ist. Die Zersetzung des Platinoxyduls im Sauerstoff muss danach voraussichtlich erst oberhalb 400° merklich werden, und in der That zeigte sich, dass das eben erwähnte Platinoxydulhydrat, welches in Luft 16 Tage hindurch auf 405° erhitzt war, noch 7.42 pCt. Sauerstoff (berechnet auf PtO 7.6 pCt.) enthielt, d. h. fast völlig unzeretzt war.

Ein aus Platinschwamm und trockenem Sauerstoff eventuell entstehendes wasserfreies Platinoxydul wird sich danach voraussichtlich noch langsamer zersetzen. Da ferner beim Platinoxydul die vergrösserte Oxydationsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Temperatur auf über 400° gegenüber dem höheren Sauerstoffgehalt eines schon bei 300° zerfallenden Platindioxyds beim Vergleich der in der Zeiteinheit aufzunehmenden Sauerstoffmenge viel mehr in's Gewicht fällt, so wurde zwecks directer Oxydation grauen, metallischen Platins mit Sauerstoff zu Platinoxydul reiner, aus mehrfach umkrystallisirtem Platinsalmiak durch schwaches Glühen erhaltener Platinschwamm in einem Porzellanschiffchen im getrockneten, elektrolytischen Sauerstoff (mit 2 pCt. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ pCt. Stickstoff) auf 420—450° mit einem Teclu-Schlitzbrenner erhitzt.

2.7921 g Platinschwamm nahmen hierbei in 34 Tagen 0.0744 g Sauerstoff = 2.66 pCt. auf. Die graue Schwammmasse war alsdann mit Ausnahme der schwächer erhitzten und daher unverändert grau gebliebenen Seitenparthie schwarz geworden und die Stücke an der Oberfläche zu Pulver zerfallen. Oberflächendunkelfärbung tritt bereits nach 10 Tagen auf. Die noch wenig veränderten grauen Stücke wurden herausgelesen, die schwarze Masse zerrieben und durch ein feines Platinsieb von groben Partikeln getrennt. Das durchgegangene schwarze Pulver wurde wie vorher weiter im Sauerstoff erhitzt. Dabei nahmen 2.2509 g in 20 Tagen noch auf 0.0101 g = 0.45 pCt Sauerstoff. Obwohl die Sauerstoffaufnahme damit keineswegs das Maximum erreicht hatte oder Gleichgewicht eingetreten war — gegen Schluss war sie anscheinend sogar etwas grösser als anfangs, in den ersten 6 Tagen waren 2 mg, in den folgenden 6 Tagen 2.9 mg, in den letzten 8 Tagen 5.2 mg aufgenommen —, wurde trotzdem der Versuch unterbrochen, da der Zweck erreicht, die Oxydirbarkeit des Platins augenfällig war.

Die Sauerstoffbestimmung wurde mit einem Theil des gleichmässig durchgemischten schwarzen Pulvers so ausgeführt, dass die Substanz im Kohlendioxydstrome im Teclu-Verbrennungssofen scharf geglüht, der entweichende Sauerstoff über Kali aufgefangen und bestimmt, durch Absorption mit Pyrogallol seine Menge controllirt wurde.

Angew. Oxyd: 0.2761 g; met. Pt: 0.2663 g; O₂: 0.0097 = 3.52 pCt. (berechnet für PtO = 7.6 pCt.).

Die Substanz war daher, wie vorauszusehen, wasserfrei. Der Platinschwamm hatte demnach 3.66 pCt. Sauerstoff aufgenommen, sodass nahezu die Hälfte (44.4 pCt.) in Platinoxydul verwandelt war, das oxydirte Platinpulver also zu 43 pCt. aus Platinoxydul bestand.

Wasserarmes Platinoxydul löst sich in concentrirter Salzsäure, wie erwähnt, sehr schwer auf. Es war daher zu erwarten, dass sich das wasserfreie Oxydul des oxydirten Platinschwamms ebenfalls nicht darin auflösen würde. Selbst nach halbstündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure im Kohlendioxydstrome waren denn auch mit Zinnchlorür kaum Spuren Platin in der Salzsäure nachzuweisen. Merkwürdiger Weise löst sich aber das wasserarme, schwer lösliche Oxydul in Salzsäure viel schneller, wenn man Spuren von Platinchlorür oder einer Lösung von Platinoxydulhydrat in Salzsäure als Katalysator hinzufügt. Worauf diese beschleunigende Wirkung beruht, vermag ich noch nicht zu sagen. Es wurde daher das oxydirte Platin nach Zufügung einer abgemessenen, geringen Menge sehr verdünnter Platinchlorürlösung mit Salzsäure in Kohlendioxyd gekocht, und nunmehr löste es sich viel leichter, die Lösung färbte sich daher gelb. Beim Kochen mit Soda fiel daraus ein starker Niederschlag schwarzen Oxydulhydrates aus, während die zugefügte geringe Menge Platinchlorürs, wie ein Vergleichsversuch zeigte, in gleicher Verdünnung beim Kochen mit Soda keine Spur fallen liess. Platinchlorid, zum oxydirten Platin hinzugefügt, beschleunigt seine Lösung in concentrirter Salzsäure nicht.

Da ich zugleich fand, dass Platinchlorid mit Platinschwamm in concentrirter Salzsäure beim Erhitzen auf 300° im Einschmelzrohr Platinchlorür erzeugt, nachweisbar durch Fällung von Oxydul beim Kochen mit Soda, so war die Möglichkeit vorhanden, dass das in obiger salzsaurer Lösung des oxydirten Schwammes gefällte Oxydul secundär aus Platinchlorid entstanden war, und dass demnach aus Platindioxyd, nicht aus Oxydul, die Sauerstoffverbindung des oxydirten Platins besteht. Diese Möglichkeit, welche schon durch die Entstehungstemperatur des Productes so gut wie ausgeschlossen ist, wurde noch durch einen directen Versuch beseitigt, welcher zeigte, dass Platinchlorid mit Schwamm beim Kochen in concentrirter Salzsäure unter gewöhnlichem Druck in Kohlendioxyd kein Chlorür bildet. Das gefundene Platinchlorür war demnach aus Oxydul und Salzsäure entstanden, und der oxydirte Platinschwamm enthält also den Sauerstoff in Form von Platinoxydul.

Noch weiter bestätigt wurde dies durch die Temperatur merklicher Dissociation des Oxyds, welche weit über 400° gefunden wurde, wie das bei wasserfreiem Platinoxydul zu erwarten stand. Bei 300° entwich von einer kleinen, ungewogenen Portion des oxydirten Platinpulvers in 7 Stunden kein Sauerstoff, bei 355° in 16 Stunden nur 0.5 ccm, bei 420° in 32 Stunden nur 0.2 ccm, sodass bis dahin keine merkliche Zersetzung vor sich geht. Erst bei 460° wurden in $2\frac{1}{2}$ Stunden 3.4 ccm Sauerstoff frei, sodass merkliche Zersetzung erst zwischen der Bildungstemperatur, 430° , und 460° liegt, wie denn auch für Platinoxydul, je nach seinem Wassergehalt, diese Temperatur nach obigen Versuchen zwischen 400° und 460° gefunden wurde.

III. Oxydirbarkeit der Platinfolie.

War es somit gelungen, Platinschwamm in Platinoxydul überzuführen, so musste es auch möglich sein, dünnes Platinblech, sogenannte Platinfolie, zu oxydiren, obwohl die Oxydationsgeschwindigkeit hier, dank der zusammenhängenden glatten Masse, noch geringer ist. Es wurde daher ein Blatt sogenannten Platinschaums ($68.9 \text{ qcm} = 0.0470 \text{ g}^1$) in gleicher Weise in trockenem Sauerstoff auf $420 - 450^{\circ}$ erhitzt, wie vorher Platinschwamm, wobei schon nach 8 Tagen die heissesten Stellen in der Nähe des Schiffchens rosa, nach 16 Tagen schon kupferroth bis stahlblau angelaufen waren. Nach 37 Tagen war die Folie derart an der ganzen Oberfläche oxydirt, stellenweise von blauschwarzem Aussehen, und hatte um 1.9 pCt. an Gewicht zugenommen. Wie vorauszusehen war, geht die Oxydation noch viel langsamer von Statten als beim rauhen und kleinkörnigen Platinschwamm und konnte daher nicht so weit getrieben werden wie dort. Allein die Oxydation ist doch augenfällig genug, dass damit die Oxydirbarkeit des Platins in jeder Form, in Gestalt von Mohr, Schwamm und Folie bewiesen ist, während die Geschwindigkeit nur von der Vertheilung und der Temperatur abhängt. Damit ist zugleich aber auch die Oxydirbarkeit des letzten, bis jetzt für unoxydirbar geltenden Metalls durch molekularen Sauerstoff nachgewiesen.

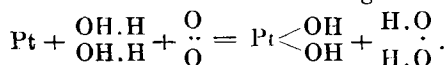
IV. Der Vorgang bei der Platinautoxydation.

Was den Vorgang der Platinautoxydation im allgemeinen betrifft, so scheinen in diesem Metalle die beiden Möglichkeiten einer Autoxydation, bei Abwesenheit oder Anwesenheit von Wasser (trockne und nasse Autoxydation) verwirklicht zu sein. Das Schema der trocknen

¹⁾ Von der Firma Dumilâtre & Taubert, Paris.

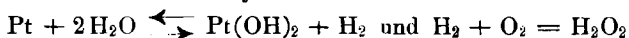
Autoxydation wird durch die Gleichung gegeben: $x\text{Pt} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Pt}_x\text{O}_y$, mit der von C. Engler und mir ¹⁾ vertretenen weiteren Anschauung, dass das Primärproduct der Oxydation von der secundären Umlagerung zu Oxydul die Sauerstoffatome in Peroxydform paarweise gebunden enthält, $[\text{Pt}_x(\text{O}_2)_y]$. Diese Art der Autoxydation wird jedenfalls statthaben beim Erhitzen von Platin-Schwamm und -Folie im trocknen Sauerstoff auf 420—450°, wobei also das Product wasserfrei ist.

Das Traube'sche Schema nasser Autoxydation wird sich dort verwirklichen können, wo sich der Vorgang in Gegenwart einer genügenden Menge Wasser abspielt, also bei der Oxydation von Platinmohr, der auch bei 300° sein Wasser noch nicht völlig abgibt. Dieser Vorgang führt zum Platinoxydulhydrat, das im Platinmohr nachgewiesen wurde, und verläuft nach der Gleichung:



Dabei wird, im Gegensatz zur Autoxydation von Zink und Blei, der secundäre Zerfall des Hydroperoxyds eine Nothwendigkeit der katalytischen Wirkung des Platins.

Wasserzersetzung durch Platin bei Ausschluss von Sauerstoff in Gegenwart von Cyankalium unter Wasserstoffentwicklung ist im Verfolg der Versuche von Debray und Deville durch F. Glaser ²⁾ vor kurzer Zeit sichergestellt worden. Hier wird das Gleichgewicht in Folge Ueberführung der Platinionen in den Complex $\bar{\text{Pt}}(\bar{\text{CN}})_4$, oder $\bar{\text{Pt}}(\bar{\text{CN}})_6$, gestört und dadurch die Löslichkeit des Platins in Cyankalium nach den beiden gekuppelten Reactionen ermöglicht. Bei dem Vorgang der nassen Platinautoxydation:



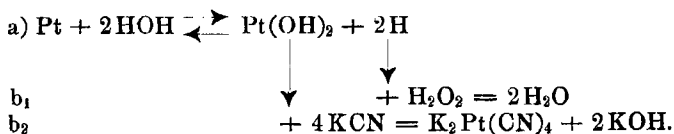
erfolgt die Störung des Gleichgewichts jeweils durch Sauerstoff. Ich habe nun beobachtet, dass die Oxydation des Platins und damit seine Löslichkeit in Cyankalium ganz auffallend erhöht wird, wenn man das Gleichgewicht bei der Wasserzersetzung durch beide Factoren, Cyankalium und Oxydationsmittel, gleichzeitig stört.

Drei gleiche Proben colloïdalen Platins (nach Bredig), je 10 ccm, wurden mit einer 3-procentigen Cyankaliumlösung 2 Stunden im Wasserbade erwärmt: Probe a im Wasserstoffstrom, Probe b im Sauerstoffstrom, Probe c unter Zufügung von 2 ccm 2-procentigen Hydroperoxyds. Die Lösungen setzten sich danach klar ab und wurden durch gehärtete Filter filtrirt. Nach dem Eindampfen mit concentrirter

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 29, 1.

²⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 9, 17.

Schwefelsäure und scharfem Glühen des Rückstandes wurde das erhaltene metallische Platin in Königswasser gelöst und colorimetrisch mit Zinnchlorür das in Lösung gegangene Metall bestimmt. Die Platinmenge der Proben a : b : c verhielten sich wie 1 : 4 : 12. Durch den Einfluss des Hydroperoxyds war also zwölf Mal so viel Platin in Lösung gegangen, durch den des Sauerstoffs vier Mal so viel, wie ohne sie. Diese sehr auffällige Verstärkung der Platinlöslichkeit in Cyankalium durch Sauerstoff und insbesondere Hydroperoxyd macht das Schema der nassen Autoxydation bei diesem Vorgang, wobei primär Platinhydroxydul entsteht, recht wahrscheinlich:



Es wird dies auch noch dadurch bestätigt, dass sich thatsächlich, wie ich fand, Platinhydroxydul in 3-procentigem Cyankalium schon in der Kälte, leicht auf dem Wasserbade, löst.

Uebrigens verhält sich Rhodankalium ganz analog dem Cyankalium, doch ist die gelöste Platinmenge bei den einzelnen Versuchen geringer.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Anwesenheit eines Oxyds im Platinmohr wurde nachgewiesen durch seine oxydirende Fähigkeit gegen Jodkalium.

2. Es wurde die langsame, aber durch Temperatursteigerung his auf 300° sich fortdauernd erhöhende Sauerstoffaufnahme constatirt und zu 2.35 pCt., bei 100° zu 1.92 pCt. bestimmt, ohne dass damit eine Grenze für die Oxydation gefunden wäre.

3. Es wurde bei Untersuchung des Verhaltens von oxydirtem Platinmohr gegen Säure seine Löslichkeit in verdünnter Salzsäure in vielen Analysen festgestellt, je nach der Vorbehandlung in wechselnden Mengen zwischen 10 und 18 pCt. Platin.

4. In der salzsauren Lösung wurde qualitativ und quantitativ die Gegenwart von Platinoxydul nachgewiesen.

5. Die stark oxydirende Wirkung von oxydirtem Platinmohr bei Luftabschluss gegen viele organische Substanzen, selbst gegen Essigsäure, ferner gegen Arsenigsäure, konnte gezeigt werden, und ebenso seine vollständige Reduction durch heisses Hydroperoxyd.

6. Zugleich wurde durch Vergleichsversuche nachgewiesen, dass Platinoxydulhydrat bei allen diesen Reactionen sich ganz analog dem Oxyd des Platinmohrs verhält.

7. Der sehr günstige Einfluss feiner Vertheilung bei der Oxydation des Platins wurde am Platinmohr gegenüber Platinschwamm durch Versuche belegt und zum Theil durch die grössere Reactionsbeschleunigung in Folge geringer Leitfähigkeit der Reactionswärme durch die feinsten Theilchen gedeutet.

8. Es liess sich nachweisen, dass Platinoxydulhydrat erst bei 400° Sauerstoff abgibt, Platindioxyd dagegen schon bei 300° in Oxydul und Sauerstoff zerfällt.

9. Grauer Platinschwamm wurde nach dieser Feststellung bei 420—450° im Sauerstoff bis zu 44 pCt. zu schwarzem Pulver oxydirt, das sich als Platinoxydul erwies, ohne dass damit die Grenze der Oxydirbarkeit erreicht war.

10. Platinfolie, sogen. Platinschaum, wird unter gleichen Umständen, wenn auch viel langsamer, an der Oberfläche ebenfalls oxydirt, durch starke Färbung und Sauerstoffaufnahme erkennbar, und damit ist die Oxydirbarkeit auch des letzten, für unoxydirbar geltenden Metalls, des Platins, in jeder Form durch Sauerstoff bewiesen.

11. Eine erhöhte Löslichkeit von Mohr in Cyankalium bei Gegenwart von Sauerstoff oder gar Hydroperoxyd wurde gezeigt und daraus, sowie aus der Löslichkeit von Platinoxydulhydrat in Cyankalium geschlossen, dass die Autoxydation des Mohrs durch Wasserzersetzung erfolgt als »nasse Autoxydation«, während diejenige von Platin-Schwamm und -Folie bei 400° zum Typus der trocknen Autoxydation zählt.

Hr. Arnold von Dieterich hat mich bei Ausführung eines Theiles der Versuche in vorzüglicher Weise unterstützt, und sage ich ihm dafür besten Dank.

Karlsruhe, chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

585. Eduard Buchner und Stephan Hediger: Ueber Benzonorcaradiëncarbonsäure¹⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]
(Eingeg. am 12. Octbr. 1903; vorgetr. in d. Stzg. v. 9. Febr. v. Hrn. E. Buchner.)

Durch Einwirkung von Diazoessigestern auf Benzol entsteht, wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit W. Braren²⁾ gezeigt hat, unter Stickstoffentwicklung Norcaradiëncarbonsäureester, das Derivat eines bicyclischen Systemes, zusammengesetzt aus einem Sechs- und einem Drei-Ring, welchen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam angehören. Charakteristischer Weise lassen sich aus dem Körper auch

¹⁾ Vergl. die Inaugural-Dissertation von St. Hediger, Zürich 1903.

²⁾ Diese Berichte 34, 982 [1901].