

Aus den Drucken ergeben sich die Konzentrationen

$$K = \frac{P}{R \cdot T}$$

Diese Werte setzen wir in die integrierte Gleichung

$$p = 4.56 (\log K_1 - \log K_2) \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

ein und erhalten die folgenden Reaktionswärmen pro Molekül gebildeten Schwefeldioxyds bzw. Bleies:

Q <sub>723, 695</sub>	=	39210 Cal.
Q <sub>695, 665</sub>	=	39680 »
Q <sub>665, 639</sub>	=	40360 »
Q <sub>639, 615</sub>	=	34330 »

Aus den Bildungswärmen der einzelnen Stoffe berechnen sich für die gleiche Reaktion 41200 Cal. Mit der Übereinstimmung darf man wohl zufrieden sein, umsomehr, als ja bei dem letzteren Verfahren gar keine Rücksicht auf eine kleine Löslichkeit des Sulfids im Metall genommen ist, welche sicher einen Einfluß auf den Wert der Reaktionswärme, wenn er auch nicht groß ist, besitzt.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Aachen, April 1907.

### 302. C. Paal und Conrad Amberger: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. I.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. April 1907.)

In drei Mitteilungen »über kolloidale Metalle der Platingruppe« berichteten wir<sup>1)</sup> über die Darstellung von kolloidalem Platin, Palladium, Iridium und Osmium, die wir durch Reduktion wäßriger Lösungen der Chloride der erstgenannten 3 Metalle, bezw. des Alkali-smiats unter Zusatz von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium<sup>2)</sup> und Natronlauge gewannen. Die Anwesenheit dieser Natriumsalze verleiht den Metallhydrosolen eine ungewöhnliche Beständigkeit, so daß es gelingt, sie nicht nur in sehr konzentrierten Lösungen, sondern auch, nach vorhergehender Reinigung durch Dialyse, in jahre-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905]; **40**, 1392 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2195 [1902].

lang haltbarer, fester Form zu gewinnen. Die nähere Untersuchung dieser Präparate hat gelehrt, daß sie sowohl in Lösung als auch in fester Form infolge der mit dem kolloidalen Zustand verbundenen, außerordentlich feinen Verteilung mehr oder minder leicht Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, der anfänglich jedenfalls nur adsorbiert, mit der Zeit aber auch chemisch gebunden wird. Durch Behandlung der sauerstoffhaltigen, festen Hydrosole im Wasserstoffstrom lassen sich jedoch leicht die elementaren Hydrosole regenerieren. Schon in der ersten der oben erwähnten Mitteilungen haben wir am Schlusse derselben angeführt, daß unseren Präparaten von kolloidalem Platin und Palladium starke katalytische Wirkung dem Wasserstoffperoxyd gegenüber zukomme, während kolloidales Iridium die Zersetzung des Peroxyds in geringerem Maße beschleunigt. Weit aus die stärkste Wirkung kommt aber in dieser Hinsicht dem kolloidalen Osmium zu. Die interessanten und wichtigen Untersuchungen G. Bredigs und seiner Mitarbeiter über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch kolloidales Platin<sup>1)</sup> und Palladium<sup>2)</sup> gaben uns Veranlassung, auch unsere kolloidalen Platinnmetalle auf ihre katalytische Wirkung zu prüfen und festzustellen, ob sich diese Hydrosole, welche die Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodukten adsorbiert enthalten, ebenso oder weniger wirksam erweisen würden, wie die von Bredig (l. c.) auf elektrischem Wege durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Sole des Platins und Palladiums. Kolloidales Iridium ist von Bredig (loc. cit.) auf elektrischem Wege dargestellt, aber unseres Wissens bisher nicht auf sein Verhalten gegen Hydroperoxyd geprüft worden. Ein Vergleich mit unseren Präparaten ist daher nicht möglich, ebenso ist auch über die katalytische Wirkung des Osmiumhydrosols nichts bekannt, das nach der Bredigschen Methode noch nicht dargestellt wurde und auf diesem Wege vielleicht auch nicht darstellbar ist.

Die Ausführung der nachstehenden Versuche geschah in der von G. Bredig (loc. cit.) angegebenen Weise.

Als Ausgangsmaterial dienen:

I. Ein ungefähr  $\frac{1}{2}$  Jahr altes Präparat von festem, kolloidalem Osmium mit protalbinsaurem Natrium, welches 39.04 % Os und 8.44 % Na enthält.

II. Kolloidales Palladium mit protalbinsaurem Natrium, 65.0 % Pd, 1.62 % Na.

<sup>1)</sup> Bredig, Anorgan. Fermente (Leipzig, 1901); Bredig und Müller von Berneck, Ztschr. für physikal. Chem. 31, 258; Bredig und Ikeda, Ztschr. für physikal. Chem. 37, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 798 [1904].

III. Kolloidales Platin mit lysalbinsaurem Natrium, 57.85 % Pt, 7.35 % Na.

IV. Kolloidales Iridium mit lysalbinsaurem Natrium, 40.25 % Ir, 7.84 % Na.

Diese Präparate dienten zur Herstellung von Stammlösungen, welche je 1 Gramm-Atomgewicht der betreffenden vier Platinmetalle in 700 l Wasser enthielten.

Die Osmiumlösung von der angegebenen Konzentration wurde durch Lösen von 0.0699 g des Präparats in 100 ccm zweimal destillierten Wassers erhalten. Das Präparat war vorher in gepulvertem Zustande durch Überleiten gasförmigen Wasserstoffs frisch reduziert worden. Ebenso wurden 0.0234 g des Palladiumpräparats in Wasser gelöst, in die Lösung bei 60°  $\frac{1}{2}$  Stunde reiner Wasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt. In der gleichen Weise wurden auch je 0.0481 g des kolloidalen Platins und 0.0685 g des festen Iridiumhydroxols in reinem Wasser gelöst, mit Wasserstoff behandelt und auf 100 ccm verdünnt.

Das Iridiumpräparat war  $\frac{1}{2}$  Jahr alt und hatte sich in dieser Zeit durch den Luftsauerstoff partiell oxydiert. Dementsprechend besaß die Lösung in dünner Schicht einen blautichigen Farbenton. Nach der Behandlung mit Wasserstoff hatte aber die Flüssigkeit die braunschwarze Farbe des elementaren Iridium-Sols angenommen.

Die Hydroperoxydlösung wurde in einer Konzentration vom 1 Gramm-Molekül auf 22 l Wasser durch Verdünnen von reinstem, käuflichem Wasserstoffsuperoxyd (Merck) mit zweimal destilliertem Wasser hergestellt. Obwohl unsere Metallhydrosole infolge ihres Gehalts an adsorbiertem protalbinsaurem resp. lysalbinsaurem Natrium schwach alkalisch reagieren, haben wir, den Angaben Bredigs folgend, die Einwirkung der Hydrosole auf das Hydroperoxyd bei Gegenwart verdünnter Natronlauge untersucht, die wir durch Auflösen von metallischem Natrium in reinem Wasser gewannen und soweit verdünnten, daß die Lösung 0.8 g Natronlauge im Liter enthielt, entsprechend 1 Gramm-Molekül Natronlauge in 50 l Wasser.

Zur Titration des durch die Metallhydrosole nicht zersetzten Hydroperoxyds diente eine Lösung von 0.237 g Kaliumpermanganat im Liter Wasser. 2 ccm unserer Wasserstoffperoxydlösung entsprechen 24.4 ccm der Permanganatlösung = 1.5565 g Wasserstoffsperoxyd in 1 l Wasser.

Da daß in unseren Metallhydrosohlen vorhandene protalbinsaure bzw. lysalbinsaure Natrium die Zersetzung des Hydroperoxyds möglicherweise beeinflussen konnte, so haben wir nicht nur mit reinem Wasser, sondern auch mit Lösungen dieser beiden Salze, die dem Hydroperoxyd zugesetzt wurden, Nullversuche angestellt, welche ergaben, daß die beiden Salze keine merkliche, katalytische Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ausüben. Erst nach 20 Stunden zeigten die Wasserstoffsperoxydlösungen, welche die

beiden Salze enthielten, eine etwas weitergehende Zersetzung, wie das mit Wasser verdünnte Peroxyd (s. u.). Da aber nach Verlauf dieser Zeit bei allen Versuchen mit den Metallhydrosolen schon totale Zersetzung des Hydroperoxyds eingetreten war, so kommt dieser Unterschied nicht in Betracht. Die Konzentration der Lösungen von protalbin- und lysalbinsaurem Natrium für die Nullversuche wurde den in den Stammlösungen unserer kolloidalen Metalle vorhandenen Mengen der Salze entsprechend gewählt, wobei wir die Präparate mit dem größten Gehalt an den beiden Eiweißspaltungsprodukten für die Berechnung zugrunde legten. Es sind dies das kolloidale Osmium mit 60.96% protalbinsaurem Natrium und das kolloidale Iridium mit 59.75% lysalbinsaurem Natrium.

Die 0.0699 g des Osmiumpräparats enthaltende Stammlösung enthält 0.0426 g protalbinsaures Natrium. In der Iridium-Stammlösung mit 0.0685 g Substanz sind 0.0409 g lysalbinsaures Natrium vorhanden. Es wurden daher 0.0426 g und 0.0409 g der beiden Salze in je 100 ccm reinen Wassers gelöst und für die Nullversuche verwendet.

Für die Versuche mit den 4 Platinmetallen dienten die Stammlösungen und deren zeh-, hundert-, tausend- und zehntausendfache Verdünnungen, deren Konzentrationen demnach 1 Gramm-Atom des Metalls in 700, 7000, 70000, 700000 und 7000000 l Wasser entsprachen.

Für die nachfolgenden Versuche wurden je 10 ccm der Hydroperoxydlösung, der verdünnten Natronlauge und des Metallhydrosols in sorgfältig gereinigten Kölbchen gemischt und zu bestimmten Zeiten der Gehalt des noch unzersetzten Wasserstoffsperoxyds durch Titration mit der bereits erwähnten Permanganatlösung festgestellt. Für die einzelnen Bestimmungen wurden den Mischungen mittels gut gereinigter, noch ungebrauchter Pipetten je 5 ccm Flüssigkeit entnommen und nach Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) mit Permanganat titriert. Die erste Titration fand 1 Minute nach dem Mischen der 3 Lösungen, die 2. nach 20, die 3. nach 120 und nach 1200 Minuten noch eine letzte statt. Die Versuchstemperatur betrug 14–15°. Auf diese Weise wurden je 5 Versuchsreihen mit den 4 Metallhydrosolen bei 5 verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Die oben angegebenen Konzentrationen der Metallhydrosole betragen in den Versuchen selbst nur  $\frac{1}{3}$ , da je ein Volum des Hydrosols durch je 1 Volum der  $\frac{1}{22}$ -Hydroperoxyd- und der  $\frac{1}{50}$ -NatronlaugeLösung verdünnt werden.

Mit diesen Versuchen parallel gingen die schon erwähnten Nullversuche, bei denen je 10 ccm der Wasserstoffsperoxydlösung mit 10 ccm der Natronlauge und 10 ccm reinem Wasser, bzw. je 10 ccm der oben erwähnten Lösungen von protalbinsaurem und lysalbinsaurem

Natrium gemischt und in je 5 ccm der Mischungen der Gehalt an unzersetztem Hydroperoxyd zu den oben angegebenen Zeiten mittels der Permanganatlösung bestimmt wurde. In der nachstehenden Tabelle sind für die jeweiligen Mengen des nicht zersetzten Wasserstoffperoxyds die damit proportionalen Quantitäten von Permanganat, die zur Titration erforderlich waren, in Kubikzentimetern angeführt.

Nullversuche:				
t =	1'	20'	120'	1200'
H <sub>2</sub> O:	20.3	19.7	17.8	6
Protalbinsaures Na:	20.25	19.8	17.6	2
Lysalbinsaures Na:	20.3	19.6	17.7	2.4

Versuche mit den 4 Metallhydrosolen:

I.

Konzentration: 1 Gramm-Atom:2100 l H<sub>2</sub>O

t =	1'	20'	120'	1200'
Os:	0	0	0	0
Pd:	0.7	0	0	0
Pt:	7.5	0	0	0
Ir:	15.5	2.3	0.9	0

II.

Konzentration: 1:21000

t =	1'	20'	120'	1200'
Os:	0.2	0	0	0
Pd:	1.1	0	0	0
Pt:	16.5	5.7	0	0
Ir:	17.9	7.6	1.8	0

III

Konzentration: 1:210000

t =	1'	20'	120'	1200'
Os:	6.3	0.4	0	0
Pd:	13.3	6.6	0	0
Pt:	17.4	9.5	0.3	0
Ir:	18.7	15.1	4.5	0

IV.

Konzentration: 1:2100000

t =	1'	20'	120'	1200'
Os:	17.5	4.3	0.1	0
Pd:	19.3	12.5	0.6	0
Pt:	20.0	17.5	1.8	0
Ir:	20.1	18.2	6.6	0

V.

Konzentration: 1:21000000

t =	1'	20'	120'	1200'
Os:	18.8	12.5	2	0
Pd:	19.8	15.1	3.1	0
Pt:	20.2	18.6	3.8	0
Ir:	20.3	18.3	9.2	0

Diese Versuchsreihen zeigen die enorme reaktionsbeschleunigende Wirkung der  $\frac{1}{2}$  Hydrosole, und zwar katalysiert weitaus am stärksten das kolloidale Osmium, dann folgen in absteigender Reihe Palladium, Platin und Iridium. Kolloidale Osmiumlösungen, die nur 0.0000000091 g Metall in 1 ccm Wasser enthalten (s. d. V. Reihe) beschleunigen den Zerfall des Hydroperoxyds noch sehr stark. Zweifellos würde sich auch noch bei erheblich geringeren Konzentrationen diese Wirkung des Osmiums zu erkennen geben.

G. Bredig (l. c.) hat nachgewiesen, daß die Zersetzung des Hydroperoxyds unter dem Einflusse des auf elektrischem Wege dar-

gestellten, kolloidalen Platins und Palladiums monomolekular verläuft, und daß daher die Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten nach der für Reaktionen erster Ordnung gültigen Gleichung:

$$k_1 = \frac{1}{t \cdot 0.4343} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$$

erhalten werden.

Wir haben für einige der in der vorstehenden Tabelle angeführten Versuche die  $k_1$ -Werte berechnet, wobei wir, wie Bredig, an Stelle des zur Zeit  $t$  vorhandenen Wasserstoffsperoxyds die zur Zersetzung desselben erforderliche Zahl von ccm Kaliumpermanganat gesetzt haben.  $a$  zur Zeit  $t_0$  entspricht somit 20.3 ccm (s. die Nullversuche),  $a-x$  den nach 20 und 120 Minuten verbrauchten Mengen Kaliumpermanganat.

	$\frac{1}{210000} \text{ Pt}$	$\frac{1}{210000} \text{ Ir}$	$\frac{1}{2100000} \text{ Pd}$	$\frac{1}{2100000} \text{ Ir}$	$\frac{1}{210000000} \text{ Os}$	$\frac{1}{210000000} \text{ Pd}$	$\frac{1}{210000000} \text{ Ir}$
$t = 20'$	$k_1 0.038$	0.0145	0.024	0.0054	0.0242	0.0148	0.0052
$t = 120'$	$k_1 0.035$	0.0125	0.029	0.0093	0.0193	0.0156	0.0065

Da es uns wesentlich nur darauf ankam, die Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit der 4 Platinmetalle festzustellen, so haben wir bei unseren Versuchen nicht alle für genaue Messungen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln beobachtet. Daher zeigen auch die  $k_1$ -Werte zum Teil große Abweichungen, und wir haben nur diejenigen angeführt, welche relativ am besten unter sich übereinstimmen.

Wie schon angegeben, sind die Kolloidlösungen kurz vor Ausführung der Versuche mit gasförmigem Wasserstoff behandelt worden, wodurch, wie schon Bredig für seine kolloidalen Palladiumlösungen nachwies (l. c.), die katalytische Wirkung verstärkt wird. Wir haben noch Versuche mit drei älteren Präparaten unseres festen Osmiums, Palladiums und Platins angestellt, bei denen die Vorbehandlung mit Wasserstoff unterblieb. Das für die Versuche verwendete kolloidale Osmium war durch Reduktion mit Hydrazinhydrat erhalten worden und bestand wesentlich aus kolloidalen, niederen Hydroxyden dieses Elements, aus welchen, wie wir in unserer 3. Mitteilung über die kolloidalen Platinmetalle (l. c.) nachgewiesen haben, erst durch nochmalige Reduktion im Wasserstoffstrom das elementare, feste Hydrosol erhalten wird. Für unsere kolloidalen Palladiumpräparate haben wir in der Mitteilung II gezeigt<sup>1)</sup>, daß sie beim Auf-

<sup>1)</sup> l. c., S. 1405.

bewahren langsam Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, und dasselbe gilt auch für Platin und mehr noch für Iridium. Drei derartige, sauerstoffhaltige Präparate von kolloidalem Osmium, Palladium und Platin haben wir in der schon angegebenen Weise auf ihr Verhalten gegen Hydroperoxyd geprüft. Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle verzeichnet. Für die Versuche wurden Stammlösungen hergestellt, die ebenfalls 1 Gramm-Atom der Metalle in 700 l Wasser enthielten, und die dann auf das 100-, 1000- und 10000-fache verflünn wurden.

Die Hydroperoxydlösung enthielt ca. 1 Gramm-Molekül auf 19 l Wasser, die Kaliumpermanganatlösung besaß die bei der ersten Versuchsreihe angegebene Konzentration = 0.0015 Gramm-Molekül im Liter Wasser, ebenso enthielt auch die Natronlauge 0.8 g NaHO in 1 l Wasser.

Die in der folgenden Tabelle angeführten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß in gut gereinigten Kölbchen je 2 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung und der Natronlauge gemischt und dazu 2 ccm der Kolloidlösung gegeben wurden. Ohne Kolloidzusatz verbrauchten 2 ccm der  $H_2O_2$ -Lösung + 2 ccm NaHO und 2 ccm  $H_2O$  28.6 ccm der Permanganatlösung (Nullversuch).

Die Titrationsen geschahen wie bei der ersten Versuchsreihe (unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure) nach 1, 20, 120 und 1200 Minuten.

Die Versuchstemperatur betrug 24—25°.

I. Konzentration:					II. Konzentration:				
1 Gramm-Atom : 210000 l $H_2O$ .					1 Gramm-Atom : 2100000 l $H_2O$ .				
t =	1'	20'	120'	1200'	t =	1'	20'	120'	1200'
Os:	13.5	0	0	0	Os:	24.9	1.7	0	0
Pd:	25.4	4.1	0	0	Pd:	28.1	25.3	13.3	0.3
Pt:	27.5	18.6	5.9	0	Pt:	28.3	25.8	18.2	1.0
III. Konzentration: 1 Gramm-Atom : 21000000 l $H_2O$ .									
t =	1'	20'	120'	1200'					
Os:	27.5	23.8	7.9	0					
Pd:	28.3	27.6	8.9	1.1					
Pt:	28.4	27.9	15.2	9.8					

Aus dem Vergleich dieser Versuchsreihen mit den in der ersten Tabelle angeführten ergibt sich die erheblich geringere katalytische Wirkung der nicht mit Wasserstoff behandelten Hydrosole. Während in der ersten Versuchsreihe nach Verlauf von 1200' sämtliches Hydroperoxyd zersetzt war, verläuft dieser Prozeß unter dem Einfluß des Palladium- und Platinsols in den Konzentrationen von 1 Gramm-Atom : 210000 l  $H_2O$ , 1 : 2100000 und 1 : 21000000 (s. o.) viel langsamer und ist nach 20 Stunden noch nicht beendet. Auch die Wirkung des sauerstoffhaltigen Osmiumhydrosols ist schwächer wie die des elementaren Kolloids. Berücksichtigt man ferner, daß die 2. Ver-

suchsreihe bei einer um  $10^{\circ}$  höheren Temperatur stattfand, die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds aber mit steigender Temperatur unter sonst gleichen Verhältnissen beschleunigt wird, so tritt der Unterschied in der Wirkung der frisch reduzierten Hydrosole gegenüber den nicht mit Wasserstoff behandelten um so schärfer hervor. Dementsprechend sind auch die Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten in der 2. Versuchsreihe bei gleichen Konzentrationen der Hydrosole niedriger wie jene der ersten Reihe, wie sich aus einem Vergleich der korrespondierenden  $k_1$ -Werte für  $\frac{1}{2100000}$  Pd und  $\frac{1}{21000000}$  Os ergibt:

	$\frac{1}{2100000}$ Pd	$\frac{1}{2100000}$ Pt	$\frac{1}{21000000}$ Os
t = 20'	$k_1 = 0.0061$	0.0051	0.0092
t = 120'	$k_1 = 0.0063$	0.0038	0.0107

Bredig und seine Mitarbeiter (l. c.) hatten die interessante Beobachtung gemacht, daß die auf elektrischem Wege dargestellten Metallsole durch minimale Zusätze gewisser Substanzen die katalytische Wirkung je nach der Natur des zugesetzten Fremdkörpers mehr oder minder vollständig einbüßen. Wie zu erwarten, zeigen auch unsere kolloidalen Platinmetalle das gleiche Verhalten. Wir haben z. B. das sehr wirksame kolloidale, oxydhaltige Osmiumpräparat, das in einer Konzentration von 1 Gramm-Atom Os : 210000 l Wasser die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds derart beschleunigt (s. die 2. Tabelle), daß dies nach 20 durch  $\text{KMnO}_4$  nicht mehr nachweisbar ist, mit Lösungen versetzt, die 0.001 und 0.0001 Gramm-Mol. Cyankalium im Liter Wasser enthalten. In beiden Versuchen waren nach Verlauf von 20 Minuten noch 19.4 ccm resp. 19.5 ccm Kaliumpermanganat zur Zersetzung des unverbrauchten Hydroperoxyds erforderlich.

Schließlich sei noch bemerkt, daß nicht nur elementares und sauerstoffhaltiges kolloidales Osmium, sondern auch wäßrige und schwach alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd, sowie auch lösliche Osmiate starke katalytische Wirkung auf Wasserstoffperoxyd ausüben, was bemerkenswert erscheint, weil Bredig (l. c.) z. B. bei Platinchlorwasserstoffsäure im Vergleich zum kolloidalen Platin keine merkliche reaktionsbeschleunigende Wirkung beobachten konnte.