Ueber die bei der langsamen Oxydation des
Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittelst Platins
sich äussernden Affinitätswirkungen;

von

Ernst von Meyer.

Seit Entdeckung¹⁾ der merkwürdigen Wirkungen, welche fein zertheiltes Platin auf Gemenge von Gasen, namentlich von Wasserstoff und Sauerstoff, ausübt, die unter gewöhnlichen Umständen erst bei hoher Temperatur auf einander einwirken, ist man von verschiedenen Seiten her bemüht gewesen, die näheren Bedingungen festzustellen, unter welchen sich die Wirkung des Platins in voller Stärke äussert, sowie solche Einflüsse aufzufinden, welche die eigenthümliche Kraft des Platins verringern oder ganz aufheben. Auch wurden mit mehr oder weniger Glück Hypothesen über die Ursache der scheinbar unerschöpflichen, dem Platin innewohnenden Kraft, welcher Berzelius den Namen der „katalytischen“ beilegte, aufgestellt.

Die früheren Versuche von Doebereiner, Turner u. A.²⁾ verfolgten einen wesentlich praktischen Zweck, indem das Platin die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff in Gasgemischen bewirken sollte, damit man sodann aus der erfolgten Volumenverminderung die Menge des Wasserstoffs und Sauerstoffs ableiten konnte (in entsprechender Weise, wie dies mit Hülfe der später vervollkommenen Methode, durch Verpuffung einen dieser Gemengtheile zu bestimmen, erreicht wurde). Da das Platin auch, wenn nur sehr geringe Mengen Wasserstoff oder Sauerstoff in einem Gasgemisch enthalten sind, deren Ver-

---

¹⁾ S. namentlich Doebereiner, Gilb. Ann. 14, 289 ff.; im Auszug Berz. Jahresber. 4, 61 ff.

²⁾ Berz. Jahresber. 5, 166.

einigung bewirkt, so konnte jenes auch dann zum Nachweis, sowie zur quantitativen Bestimmung eines der beiden Gase dienen, wenn durch den elektrischen Funken keine Verpuffung erfolgte. — Zur Prüfung der Brauchbarkeit dieser Methode wurde damals der Einfluss untersucht, welchen Gase, die dem Wasserstoff und Sauerstoff beigemengt sind, auf die mittelst Platin zu bewirkende Vereinigung ausüben.

Schon Döbereiner hat beobachtet, dass die Zündkraft des bei seiner bekannten Zündmaschine angewendeten Platinschwammes erheblich geschwächt wird, ja ganz aufgehoben werden kann, wenn dem ausströmenden Wasserstoff Arsen- oder Schwefelwasserstoff beigemengt sind; ebenso büsst der Platinschwamm seine Wirksamkeit durch Berührung mit ammoniakhaltiger Luft ein. Weitere Beobachtungen von Turner (a. a. O.) und Henry¹⁾ ergaben den die Wirkung des Platins auf Knallgas hemmenden oder vernichtenden Einfluss anderer Gase, so von Kohlenoxyd, Grubengas, Aethylen, schwefliger Säure und Cyan. Beide Forscher beantworteten nur unvollständig die Frage, ob überhaupt und in welcher Weise jene Gase, welche die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff verzögern, an der Reaction theilnehmen, ob und in welchem Maasse dieselben mit dem Wasserstoff gleichzeitig oxydirt werden.

Henry bemerkt, dass Kohlenoxyd, welches die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff stark verzögert, selbst „etwas oxydirt“ werde, dass Aethylen sich ähnlich verhalte.

Aus Versuchen über die durch Platin bei höheren Temperaturen bewirkte Oxydation jener hemmenden Gase glaubt Henry den theoretischen Satz ableiten zu können, dass diejenigen Gase am stärksten die Wirkung des Platins beeinträchtigen, welche selbst am leichtesten, d. h. bei den niedrigsten Temperaturen durch Platin oxydirt werden. Dieser Satz trifft nun nicht bei allen Gasen zu, in ihm ist jedoch der einzige Versuch einer Erklärung der

---

¹⁾ Berz. Jahresber. 6, 147.

hemmenden Wirkung jener Gase enthalten. Allerdings — und dies scheint für diese Hypothese zu sprechen — verzögern indifferente, nicht oxydirbare Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, nur unbedeutend die Wirkung des Platins auf Knallgas.

Die genauere Untersuchung dieser interessanten Wirkungsweise von Gasen schien mir in mancher Hinsicht wünschenswerth. Einmal lassen sich möglicherweise aus der Art der Wirkung Schlüsse auf das Wesen der sog. Contactwirkung des Platins selbst ableiten; sodann aber wird dadurch die Entscheidung vieler Fragen in Aussicht gestellt, welche in das eigentliche Gebiet der Affinitätswirkungen hineinreichen.

Ich habe im Folgenden eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, welche die Wirkung des Kohlenoxyds auf die Oxydation des Wasserstoffs vermittelt Platins zum Gegenstande haben. Die Versuchsbedingungen wurden immer so gewählt, dass die Oxydation eine unvollkommene blieb, dass also nach Beendigung der Einwirkung des Platins Wasserstoff und Kohlenoxyd noch vorhanden waren. Somit war eine unzweifelhafte Analogie des diesen Versuchen zu Grunde liegenden Vorgangs mit der durch den elektrischen Funken eingeleiteten Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff, Kohlenoxyd und ungenügenden Mengen Sauerstoff vorhanden.

Bei Gelegenheit einer ausführlichen Untersuchung¹⁾ über derartige unvollkommene Verbrennungsvorgänge habe ich an der Hand zahlreicher Versuche bewiesen, dass die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff, welche von der des Wasserstoffs weit übertroffen wird, unter besonderen Umständen²⁾ gesteigert werden kann. Ich gedachte (a. a. O. S. 301) der Analogie des Verhaltens von Kohlenoxyd, welches, dem Knallgas beigemengt, die Wirkung des Platins erheblich verzögert; in der That liegt, wie ich jetzt gefunden habe, in diesem Falle eine beträchtliche

¹⁾ Dies Journ. [2] 10, 273 ff.

²⁾ Ich habe im Verlauf der unten mitzutheilenden Versuche Veranlassung, auf diese Umstände näher einzugehen.

Abschwächung der Affinität des Wasserstoffs im Vergleich zu der des Kohlenoxyds vor.

In erster Linie war nun die Frage zu entscheiden, in welcher Weise das die Wirkung des Platins hemmende Kohlenoxyd bei der (langsam verlaufenden) Reaction theiligt ist; die früheren Versuche sind in dieser Richtung, wie schon erwähnt, sehr unvollkommen geblieben.

Zuvor möchte ich noch schärfer die Analogie der Versuche, bei welchen die Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds durch Platin bewirkt wird, mit denen über unvollkommene Verbrennung derselben Gase durch einige Bemerkungen hervorheben: In beiden Fällen wird eine zur vollständigen Verbrennung ungenügende Menge Sauerstoff verbraucht; es resultiren Kohlensäure und Wasser, während bestimmte Antheile des Wasserstoffs und Kohlenoxyds unverbrannt bleiben. Bei der Verpuffung, welche sich in zwar messbarer, doch sehr kurzer Zeit vollzieht, stehen unter allen Bedingungen die Mengen der verbrannten Gase in einfachen molekularen Verhältnissen, wie dies von Bunsen¹⁾ zuerst gefunden, von mir (a. a. O. S. 277—299) weiter bestätigt wurde. — Sollte nun — dies war eine der sich aufdrängenden Fragen — bei der langsam verlaufenden, unvollständigen Verbrennung mittelst Platins die gleiche Gesetzmässigkeit herrschen, welche sich in den molekularen Verhältnissen der Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasser, ausspricht? Die Bedingungen sind freilich für beide Vorgänge höchst verschiedene: Während bei der Verpuffung sich fast augenblicklich ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den Verbrennungsprodukten herstellt, wird bei der langsamen Oxydation, wie sich klar aus meinen Versuchen ergibt, erst nach längerer Zeit ein bestimmter Endzustand erreicht, zuvor wird eine Reihe ganz verschiedener Gleichgewichtszustände durchlaufen. —

Um einen Einblick in die eigenthümliche Wirkung des Kohlenoxyds zu gewinnen, war festzustellen, in welcher

---

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 85, 137 ff.

Weise dasselbe an der Oxydation Theil nimmt, ob es auch für sich, mit Sauerstoff gemengt, durch Platin zu Kohlensäure oxydirt wird. Sodann musste die wichtige oben angedeutete Frage entschieden werden, ob auch bei der langsamen Oxydation von Wasserstoff- und Kohlenoxydgemischen die verbrannten Gase in einfachen molekularen Verhältnissen zu einander stehen, ferner welchen Einfluss auf dies Verhältniss die Vermehrung oder Verminderung eines Gemengtheiles ausüben. Von besonderem Interesse versprach das Studium der einzelnen Phasen der langsamen Oxydation zu werden. Endlich wurde noch der Einfluss, welchen eine Temperaturerhöhung, sowie die Gegenwart eines indifferenten Gases auf den Verlauf und das Resultat der Oxydation (Verhältniss der verbrannten Gase) üben, einer Prüfung unterzogen. — Im Voraus sei bemerkt, dass ganz allgemein das zuerst von Bunsen formulirte Gesetz, nach welchem bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenoxyd- und Wasserstoffgemischen die Verbrennungsprodukte in einfachen molekularen Verhältnissen stehen, sich auch bei der durch Platin bewirkten langsamen Oxydation bestätigt hat.

Bei den zur Entscheidung der eben hervorgehobenen Fragen angestellten Versuchen benutzte ich ausschliesslich Platinschwarz also Platin in wirksamster Form (dargestellt nach Liebig's Methode durch Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung von Platinchlorür in heisser Kalilauge).

Um das Platin in Gase einführen und daraus wieder entfernen zu können, bereitete ich mir an Platindräthen befestigte Kugeln aus einem Gemisch von Kokes und Steinkohlen (4 Theile) und Platinschwarz (1 Theil), welche Mischung vor dem Glühen mit concentrirtester Zuckerlösung imprägnirt wurde, um ein festeres Zusammenbacken zu bewirken.

Gegen die Anwendbarkeit solcher stets poröser Kugeln schien anfänglich ihre Absorptionsfähigkeit für Gase zu sprechen; doch konnte, wie ich ermittelt habe, dieser Fehler auf einen kleinen Betrag herabgedrückt werden dadurch, dass die Kugel nach jedesmaligem Glühen, bevor

sie auf die Gasmenge einwirkte, in einer Atmosphäre von Kohlensäure erkaltete und sich reichlich mit diesem Gase belud.

Um genau ermitteln zu können, wie viel Wasserstoff und Kohlenoxyd nach Entfernung der Kugel oxydirt sind, genügt nicht, wie dies bei Verpuffungen der Fall ist, die einfache Beobachtung der Volumenverminderung (Contraction), welche durch Verschwinden des Wasserstoffs und Sauerstoffs bewirkt ist, und die Bestimmung der entstandenen Kohlensäure: auch der aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und etwa nicht verbrauchtem Sauerstoff bestehende Rückstand muss analysirt werden, um so aus der Menge der intact gebliebenen Gase mit Sicherheit die Quantitäten der zu Wasser und Kohlensäure oxydirten Gase abzuleiten. Diese geradezu maassgebende Controlanalyse ist deshalb unumgänglich nöthig, weil die mit Kohlensäure beladene platinhaltige Kugel wechselnde Mengen dieses Gases an das in der Regel unter vermindertem Druck stehende Gasgemisch abgibt, wie deutlich an der nach Einführung der Kugel anfangs erfolgenden Volumvergrößerung ersichtlich ist; die Contraction wird begreiflicher Weise um diesen Betrag vermindert, während die Menge der durch Kalihydrat absorbirten Kohlensäure um die gleiche Volumengrösse vermehrt ist. Die Gesamtcontraction, d. h. Volumenverminderung + Volumen der Kohlensäure ist demnach gleich der durch Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds und Entfernung der Kohlensäure bewirkten, wie sich aus der recht guten Uebereinstimmung der angewandten und der aus der Contraction berechneten Sauerstoffmenge ergibt. Diese Totalcontraction setzt sich zusammen aus dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffs und dem Volumen der oxydirten Gase ($H + CO$); da letzteres Volumen das Zweifache von dem des Sauerstoffs beträgt, so findet man, wie ohne Weiteres verständlich ist, das Volumen des Sauerstoffs = $\frac{1}{3}$ der Totalcontraction.

Versuch 1, welchen ich, da er von untergeordneter Bedeutung ist, nur im Auszuge mittheilen will, zeigt, dass

Kohlenoxyd mit Sauerstoff gemengt durch die Platinkugel zu Kohlensäure oxydirt wird; der Sauerstoff wird, wenn er zur Oxydation des Kohlenoxyds nicht genügt, vollständig verbraucht.

Angew. 53,96 Vol. CO
10,77 Vol. O.

Nach 4—5 Stunden (bei etwa 21°) war die Einwirkung beendigt; die beobachtete Gesamtcontraction betrug: 32,50 Vol.; demnach verbrauchter O = 10,83 Vol., welche Grösse mit dem angewandten Vol. übereinstimmt.

Da die Gasgemische vor Einführung der Platinkugel feucht gemessen wurden, konnte die Frage aufgeworfen werden, ob die Kugel nicht Wasserdampf absorbire; in Folge der Verminderung der Dampftension wären dann Fehler in der Berechnung der beobachteten Vol. unvermeidlich. Durch einen besonderen Versuch ergab sich, dass ein Gasgemisch auch nach längerer Berührung mit der Kugel mit Dampf gesättigt bleibt.

Nach diesen vorläufigen Versuchen wende ich mich zu den Versuchsreihen, welche ausgeführt wurden, um den eigenthümlichen Einfluss des Kohlenoxyds auf die Wirkung des Platins aufzuklären. Die Mengungsverhältnisse der Gase, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd, wurden in mannichfachster Weise abgeändert. Frühere, zu meiner Orientirung angestellte Versuche hatten mir ergeben, dass in derartigen Gemengen, welche nicht zu viel Kohlenoxyd enthielten, zuerst nach Einführung der Platinkugel eine sehr langsame, jedoch gleichmässig fortschreitende Volumenverminderung eintritt; nach längerer Einwirkungsdauer, welche der Menge des ursprünglichen Kohlenoxyds ziemlich proportional ist, beobachtet man schnellere Abnahme des Vol., sehr bald rapide Absorption, welche mit dem Verbrauch des Sauerstoffs ihr Ende erreicht. Durch wenige Versuche war leicht der Beweis gebracht, dass die rasch zunehmende Wirksamkeit des Platins dann eintritt, wenn das Kohlenoxyd bis auf eine sehr geringe Menge oder total zu Kohlensäure oxydirt ist, welche letztere

nicht wesentlich die Wirkung des Platins abschwächt. Aus diesen vorläufigen Versuchen, welche durch spätere durchweg bestätigt wurden, folgte schon klar, dass in der ersten Phase der Reaction der Sauerstoff vorwiegend auf Kohlenoxyd übertragen, also dieses oxydirt wird, Wasserstoff dagegen nur in geringem Maasse an der Oxydation theilnimmt. Die Folge hiervon ist, dass der Gehalt des betreffenden Gases an Kohlenoxyd im Verhältniss zu dem an Wasserstoff rasch abnimmt; und so ändern sich auch die Bedingungen für die Oxydation, indem mit dem relativen Wachsen des Wasserstoffs mehr von diesem oxydirt wird, als bei Beginn der Einwirkung.

Daher müssen sich während der Dauer eines Versuchs die Verhältnisse der verbrennenden Gase ändern, jedoch erfolgt diese Aenderung, wie alle bez. Versuche ergeben haben, nicht stetig, sondern sprungweise, und zwar so, dass immer die Mengen beider Gase oder die ihrer Oxydationsprodukte, Wasser und Kohlensäure, in einfachen molekularen Verhältnissen stehen.

Die nachfolgenden Versuche liefern für den oben geschilderten Verlauf der langsamen Oxydation und die bei derselben stattfindenden molekularen Gesetzmässigkeiten die bestimmtesten Beweise.

Versuch 2. — Ein Gemenge, welches auf 100 Vol. H 26,05 Vol. CO enthielt, wurde mit verschiedenen Mengen Sauerstoff gemischt der Einwirkung der (ausnahmsweise) in Luft erkalteten Platinkugel ausgesetzt.

Versuch 2a.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	89,4	8,4	0,6819	59,14
Nach Zulassen von O	112,4	8,5	0,7059	76,95
Nach Einwirk. der Pt Kugel	97,9	8,8	0,6916	65,60
Nach Abs. d. CO ₂	90,3	8,3	0,6962	61,01

Zu bemerken ist, dass die Kugel 30 Minuten lang mit dem Gasgemisch in Berührung war, und die Volumenverminderung ziemlich gleichmässig vor sich ging. Das von Kohlensäure befreite rückständige Gas wurde in das Eudiometer übergefüllt und analysirt:

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich äussernde Affinitätswrk. 129

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Volumen	128,7	8,4	0,3663	45,74
Nach Zul. von Luft	353,5	8,5	0,5919	202,93
Nach Verpuffung	297,5	8,8	0,5356	154,37
Nach Abs. d. CO ₂	287,5	8,0	0,5355	149,57

Die Berechnung der mittelst Platins oxydirten Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd ist höchst einfach. Nach der letzten Analyse enthielten 45,74 Vol. des Gasrückstandes 30,77 Vol. H und 4,80 Vol. CO, daher die 61,01 Vol. Rückstand (s. o.) 41,03 Vol. H und 6,41 Vol. CO. Da nun die 59,14 Vol. des ursprünglichen Gasgemisches aus 46,90 Vol. H und 12,24 Vol. CO bestanden, so ergibt sich, dass mittelst Platins oxydirt sind:

$$\left. \begin{array}{l} 5,83 \text{ Vol. CO} \\ 5,87 \text{ Vol. H} \end{array} \right\} \text{ genau im Verhältniss } 1:1.$$

Zur Oxydation dieser Mengen sind erforderlich 5,85 Vol. O; nach der Gesamtcontraction = 15,94 berechnet man 5,31. Uebrigens ergeben alle Versuche eine Differenz des direct berechneten von dem indirect berechneten Sauerstoff im gleichen Sinne. Dieser immer in derselben Richtung und in annähernd gleicher Grösse auftretende Fehler scheint dadurch bedingt zu sein, dass geringe Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff von der Kugel absorbirt werden.

Dieselbe Mischung (100 H + 26,05 CO) diene zu Versuch 2b, bei welchem mehr Sauerstoff zugesetzt wurde.

Versuch 2b.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. H + CO	74,4	8,9	0,6542	47,14
Nach Zul. von O	109,2	9,0	0,6897	72,91
Nach Einwirk. der Pt Kugel	95,2	8,8	0,6756	62,31
Nach Abs. d. CO ₂	88,4	8,4	0,6811	58,41

Analyse des Rückstandes.

Angew. Volumen	125,9	8,1	0,3664	44,80
Nach Zul. v. Luft	351,8	8,3	0,5935	202,63
Nach Verpuffung	308,7	8,5	0,5498	164,45
Nach Abs. d. CO ₂	301,2	7,0	0,5469	160,61

Die (ebenfalls in Luft erkaltete) Platinkugel wirkte

130 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs 28 Minuten lang ein. Angewandt wurden 47,14 Vol., bestehend aus 37,37 H und 9,77 CO, gemengt mit 25,77 Vol. O. Nach der Analyse des Rückstandes enthielten die 58,41 Vol. desselben 31,54 H und 5,00 CO, demnach sind mittelst Platins oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
4,77 Vol. CO	4	4,70
5,83 Vol. H	5	5,87

Summa 10,60 Vol., entsprechend 5,30 Vol. O,

während aus der Totalcontraction (= 14,50) 4,83 Vol. berechnet werden.

Zusammenstellung der Versuche 2a und 2b.

		H	CO	O	Verhältn. d. CO : H
Angew. Gemische	a)	100	26,05	38,0	1 : 1
	b)	100	26,05	69,0	4 : 5

Ich werde auch bei Besprechung dieser Versuche zum Ausdruck der relativen Affinität des Kohlenoxyds und Wasserstoffs zum Sauerstoff mich der von mir (a. a. O. S. 281 ff., sowie S. 300) eingeführten Affinitätscoefficienten (= Aff. Cf.) bedienen. An den obigen Versuchen möge die Bedeutung dieses Ausdrucks erläutert werden: Gesetzt, die beiden Gase wären genau in demselben Verhältnisse, wie sie in dem ursprünglichen Gemisch enthalten sind, oxydirt worden, so wäre der Affinitätscoefficient = 1, da die Moleküle der Gase ein gleiches Bestreben gezeigt haben würden, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Nehmen wir nun die Affinität von 1 Vol. (oder Molekül) Wasserstoff zu Sauerstoff als Einheit an, so finden wir nach Versuch 2a, dass die Affinität von 1 Molekül Kohlenoxyd dann durch den Quotienten, $\frac{100}{26,05} \cdot 1 = 3,84$, auszudrücken

ist, welcher Werth der Affinitätscoefficient für diesen Versuch ist. Durch diese Zahl wird nur die Thatsache ausgesprochen, dass unter den bei Versuch 2a eingehaltenen Bedingungen die Affinität von 1 Mol. Kohlenoxyd zu Sauerstoff die von 1 Mol. Wasserstoff zu Sauerstoff um das 3,84fache übertrifft. — Aus dem Versuch 2b wird

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich äussernde Affinitätswrk. 131

nach gleichem Princip der Affinitätscoefficient $\frac{100}{26,05} \cdot \frac{4}{5} = 3,08$ berechnet. Auf die augenfällige Thatsache, dass die bei Oxydation mittelst Platins stattfindenden Affinitätswirkungen geradezu die umgekehrten von denen sind, welche sich bei Verpuffung von Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen äussern, will ich erst am Schlusse eingehen. Jetzt sei nur bemerkt, dass die Vermehrung des Sauerstoffs in Versuch 2b die Verminderung des Affinitätscoefficienten, also auch die der Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff dem Wasserstoff gegenüber zur Folge gehabt hat, was durch die folgende Versuchsreihe 3 bestätigt wird.

Versuch 3. — Zu den folgenden Versuchen 3a und 3b diente ein Gemisch aus 100 Vol. H und 47,6 Vol. CO, welchem verschiedene Mengen Sauerstoff zugesetzt wurden. Bei diesen, wie bei allen folgenden Versuchen wurde eine in Kohlensäure erkaltete platinhaltige Kugel angewandt.

Versuch 3a.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. (CO + H)	74,4	7,0	0,6716	48,72
Nach Zul. d. O	96,0	7,1	0,6940	64,94
Nach Einwirk. d. Platinkugel	83,4	7,9	0,6791	55,05
Nach Abs. d. CO ₂	63,7	7,0	0,6643	41,26

Analyse des obigen Rückstandes.

Angew. Vol.	96,7	7,9	0,3296	30,98
Nach Zul. v. Luft	292,6	8,0	0,5265	149,67
Nach Verpuffung	248,3	8,1	0,4812	116,04
Nach Abs. d. CO ₂	245,1	8,9	0,4739	113,20

Die Platinkugel wirkte langsam ein, da das Gas ziemlich reich an Kohlenoxyd war; nachdem sie 120 Minuten lang mit dem Gase in Berührung gewesen, wurde sie entfernt. Nach Analyse des Rückstandes enthielten die 41,26 Vol. 28,61 H und 3,76 CO; die angew. 48,72 Vol. bestehen aus 32,67 H und 16,05 CO; demnach sind durch Platin oxydirt:

132 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

	Verhältn.	Berechnet.
12,29 Vol. CO	3	12,27
4,06 Vol. H	1	4,06

Summa 16,35 entsprechend 8,18 Vol. O;

aus der Totalcontraction = 23,68 werden berechnet 7,89 Vol. O. Affinitätscoefficient $\left(\frac{100}{47,6} \cdot 3\right) = 6,3$.

Versuch 3b.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. (CO + H)	82,1	8,7	0,6662	53,01
Nach Zul. v. O	140,4	8,9	0,7242	98,47
Nach Einwirk. d. Platinkugel	131,2	8,2	0,7154	91,13
Nach Absorption d. CO ₂	115,7	6,8	0,7065	79,75

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	160,7	8,1	0,3968	61,93
Nach Zul. v. Luft	384,2	8,0	0,6211	231,86
Nach Verpuffung	342,6	7,8	0,5791	192,90
Nach Abs. d. CO ₂	332,8	7,4	0,5754	186,45

Die Platinkugel wurde nach 100 Minuten entfernt. Das Gemisch, auf welches sie einwirkte, bestand aus 35,57 H, 17,44 CO, 45,46 O; nach Analyse des Rückstandes enthielten die übrig gebliebenen 79,75 Vol. 30,66 H und 8,25 CO, demnach waren oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
9,20 Vol. CO	2	9,40
4,90 Vol. H	1	4,70

Summa 14,10, entsprechend 7,05 Vol. O,

während nach der Totalcontraction (= 18,72) 6,24 Vol. berechnet werden. — Affinitätscoefficient = $4,21 \left(\frac{100}{47,6} \cdot 2\right)$.

Abgesehen davon, dass die Volumen der mittelst Platins oxydirten Gase bei Versuch 3a und 3b in einfachen molekularen Verhältnissen stehen, ist die Verminderung des Affinitätscoefficienten in Folge der grösseren Sauerstoffmenge (bei Versuch 3b) hervorzuheben.

Die Zusammenstellung der Versuche 3a und 3b lässt noch klarer diese Beziehung hervortreten:

	H	CO	O	Aff.-Cf.
3 a.	100	47,6	49,65	6,3
3 b.	100	47,6	127,7	4,21

Die Versuche 2 und 3 haben also ergeben, dass die oxydirten Gasmengen in einfachen molekularen Verhältnissen stehen, dass Kohlenoxyd unter den obwaltenden Umständen eine weit grössere Affinität zu Sauerstoff besitzt, als der Wasserstoff, dass endlich mit Zunahme der Sauerstoffmengen die Affinität des Kohlenoxyds vermindert, oder die des Wasserstoffs gesteigert wird, wie sich deutlich in den Affinitätscoefficienten ausspricht.

Dass das Kohlenoxyd zuerst sich des Sauerstoffs bemächtigt, Wasserstoff dagegen nur in geringerem Maasse an der Oxydation theilnimmt, zeigt deutlich der folgende, auszugsweise mitgetheilte

Versuch 4.

		Auf 100 H berechnet.
Angew.	36,76 Vol. H	100,00
	15,91 „ CO	44,36
	10,27 „ O	27,83
	62,94 Vol.	

Die Platinkugel verweilte so lange in diesem Gemisch, bis aller Sauerstoff verzehrt war; nach 220 Minuten trat keine Volumenverminderung mehr ein. Das rückständige, von Kohlensäure befreite Gas = 31,59 Vol. enthielt, wie die Analyse ergab, keine Spur Kohlenoxyd, dagegen 30,8 Vol. Wasserstoff. Danach waren durch Platin oxydirt:

15,91 Vol. CO, also 6,1 mal so viel mehr Kohlenoxyd, als dem Verhältniss CO:H in dem ursprünglichen Gasgemisch entspricht.
5,9 „ H

Für die (S. 128) aufgestellte Behauptung, dass bei der langsamen Oxydation des Kohlenoxyds und Wasserstoffs anfangs das Kohlenoxyd in grösseren Mengen oxydirt wird, als in späteren Stadien des Processes, bringt die folgende Versuchsreihe 5 den Beweis; zugleich wurde die Frage, welchen Einfluss beigemengter Stickstoff (vergl. oben S. 125) ausübt, zu beantworten gesucht.

134 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

Versuch 5. — Ein constantes Gemisch der drei Gase im Verhältniss:

H	:	CO	:	O
100		42,54		22,14

wurde in 5a der Wirkung der Platinkugel so lange ausgesetzt, bis aller Sauerstoff verzehrt war; in Versuch 5b wurde die Kugel aus dem Gemisch entfernt, bevor der Sauerstoff zur Oxydation vollständig verbraucht war. Endlich wurde in Versuch 5c dasselbe Gemisch nach Zusatz einer beliebigen Menge Stickstoff so lange mit der Platinkugel in Berührung gelassen, bis aller Sauerstoff verschwunden war. Ergab sich in diesem Falle bei Vergleich mit Versuch 5a eine Aenderung im Verhältnisse der oxydirten Gasmengen (CO:H), so war dieselbe dem Einfluss des indifferenten Stickstoffs zuzuschreiben, da die Mengenverhältnisse der auf einander einwirkenden Gase, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, unverändert geblieben waren. Die Entscheidung dieser Frage war von besonderem theoretischem Interesse.

Versuch 5a.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H+CO+O)	83,1	3,6	0,6655	54,58
Nach Einwirk. d. Platinkugel	68,5	3,3	0,6556	44,37
Nach Abs. d. CO ₂	50,0	2,2	0,6401	31,75

Eudiometr. Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	78,4	2,7	0,3162	24,55
Nach Zul. v. Luft	321,8	3,0	0,5599	178,22
Nach Verpuffung	281,4	3,0	0,5182	144,24
Nach Abs. d. CO ₂	280,7	3,5	0,5150	142,78

Die Platinkugel war etwa 20 Stunden lang mit dem Gemisch in Berührung, obwohl die Einwirkung nach 5—6 Stunden vollendet war. Die angew. 54,58 Vol. bestanden aus 33,00 H, 14,08 CO und 7,55 O; nach Analyse des Rückstandes enthielten die 31,75 Vol. desselben 28,75 H und 1,95 CO, daher sind mittelst Platins oxydirt:

	Verhältn.	Berechn.
12,08 Vol. CO	3	12,08
4,35 „ H	1	4,03

16,43 Vol., entsprechend 8,21 O,

nach der Totalcontraction berechn. 7,61 O (angew. 7,55).

Der aus Obigem berechnete Affinitätscoefficient $\left(\frac{100}{42,54} \cdot 3\right) = 7,06$ drückt aus, dass der durch Platin wirksam gewordene Sauerstoff, bei Beendigung der Einwirkung, zu Kohlenoxyd eine 7,06mal grössere Affinität geäussert hat, als zu Wasserstoff.

Versuch 5b.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	100,2	4,0	0,6730	66,46
Nach Einwirk. d. Platinkugel	93,4	3,9	0,6656	61,30
Nach Abs. d. CO ₂	71,2	5,2	0,6531	45,63

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	106,0	5,6	0,3363	34,93
Nach Zul. v. Luft	357,5	5,6	0,5898	206,28
Nach Verpuffung	306,6	5,9	0,5381	161,50
Nach Abs. d. CO ₂	297,6	6,8	0,5411	157,11

Die Platinkugel wurde nach 4stündigem Verweilen entfernt, bevor aller Sauerstoff verbraucht war; etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Sauerstoffs war noch vorhanden. Die angew. 66,46 Vol. des Gemisches bestanden aus 40,15 H, 17,09 CO und 9,22 O; die rückständigen 45,63 Vol. enthielten nach obiger Analyse 37,11 H und 5,75 CO, also waren oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
11,34 Vol. CO	4	11,34
3,04 Vol. H	1	2,84

14,38 entsprechend 7,19 Vol. O,

nach der Totalcontraction: 6,94 Vol. O.

Während bei Versuch 5a aller Sauerstoff verzehrt ist, wurde bei Versuch 5b 0,75 desselben verbraucht. Das Verhältniss des verbrannten Kohlenoxyds zu dem verbr. Wasserstoff ist wieder ein molekulares, aber relativ mehr Kohlenoxyd, als Wasserstoff, ist oxydirt worden. Der Affi-

nitätscoefficient ist auf $\left(\frac{100}{42,54} \cdot 4\right) = 9,40$ erhöht; mit anderen Worten: im Verlauf der Einwirkung bis zu dem Moment, wo 0,75 des Sauerstoffs verbraucht war, hatte sich zwischen den Verbrennungsprodukten ein derartiges Gleichgewicht hergestellt, dass nach demselben die Affinität eines Moleküls Kohlenoxyd 9,4mal grösser war, als die eines Moleküls Wasserstoff zu Sauerstoff.

Der Versuch 5b beweist die oben (S. 128) aufgestellte Behauptung, nach welcher während der langsamen durch Platin bewirkten Oxydation eine Reihe von Stadien durchlaufen wird, welche durch einfache, sprungweise sich zu Gunsten des Wasserstoffs ändernde Verhältnisse der verbrennenden Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Mengen charakterisirt sind.

Versuch 5c. — Das gleiche Gemisch, wie bei 5 (a u. b), mit Stickstoff gemengt.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H+CO+O)	73,1	3,6	0,6743	48,65
Nach Zus. von N	123,4	3,8	0,7247	88,20
Nach Einwirk. d. Platinkugel	115,5	2,6	0,7186	81,64
Nach Abs. d. CO ₂	98,2	3,7	0,6922	67,05

Analyse der Rückstandes.

Angew. Vol.	139,1	3,9	0,3668	50,30
Nach Zul. v. Luft	295,5	4,0	0,5239	152,58
Nach Verpuffung	256,8	4,0	0,4848	122,70
Nach Abs. d. CO ₂	254,0	4,0	0,4877	122,10

Die Einwirkung der Platinkugel, welche 24 Stunden lang in dem Gemisch verweilte, ging in Folge des Zusatzes von Stickstoff merklich langsamer von Statten, als bei Versuch 5a und b. Das ursprüngliche Gemisch bestand aus 29,85 H, 12,49 CO, 6,81 O und 39,65 N; nach Analyse des Rückstandes enthielt derselbe (= 67,05 Vol.) 26,28 H, 0,80 CO und 39,97 N (angew. 39,65); demnach sind durch die Wirkung des Platins oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
11,70 Vol. CO	4	11,70
3,00 Vol. H	1	2,93
14,70 entsprechend 7,35 Vol. O.		

Nach der Totalcontraction berechnet 6,60, angew. 6,81.

Trotzdem die Bedingungen dieses Versuchs, bis auf die Anwesenheit des indifferenten Stickstoffs, genau dieselben sind, wie bei Versuch 5a, stehen doch die Mengen der oxydirten Gase in einem anderen molekularen Verhältnisse. Der Affinitätscoefficient, bei Versuch 5a = 7,06 ist auf 9,4 erhöht, die Gegenwart des Stickstoffs hat also, genau wie dies auch für die unter Verpuffung erfolgende Verbrennung von mir nachgewiesen¹⁾ ist, eine Steigerung der Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff bewirkt. — Am Schluss will ich dies Verhalten im Zusammenhange mit anderen Beobachtungen erörtern.

Die folgende Versuchsreihe 6 scheint mir geeignet, indirect zu Erklärung des merkwürdigen Verhaltens von Stickstoff beizutragen.

Versuch 6. — Eine constante Mischung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff im Verhältniss von

$$\begin{array}{rcl} \text{H} & : & \text{CO} & : & \text{O} \\ 100 & : & 52,0 & : & 27,20 \end{array}$$

wurde bei ziemlich gleicher Temperatur unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung der Platinkugel ausgesetzt und zwar jedesmal so lange, bis aller Sauerstoff zur Oxydation verbraucht war:

Bei Versuch 6a verweilte die Kugel in dem Gemisch unter gewöhnlichen Umständen.

Bei Versuch 6b war das ursprüngliche Gemenge mit dem nahezu gleichen Vol. Kohlensäure gemischt, bevor die Kugel eingeführt wurde.

Bei Versuch 6c wurde gleichzeitig mit der Platinkugel eine Aetzkalikugel in das ursprüngliche Gemisch der

---

¹⁾ In meiner Abhandlung, dies Journ. [2] 10, S. 289 ff.

138 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs drei Gase eingeführt, um die durch Oxydation entstehende Kohlensäure sofort zu beseitigen.

Etwaige Aenderungen des Verhältnisses von oxydирtem Kohlenoxyd zu oxydирtem Wasserstoff konnten ausschliesslich auf die geringen Modificationen der Versuchsbedingungen zurückgeführt werden, da in den Mengenverhältnissen der chemisch aufeinander wirkenden Gase in den 3 Versuchen nichts geändert wurde.

Versuch 6a.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	90,4	7,9	0,6728	59,11
Nach Einführg. d. Platinkugel	74,6	7,8	0,6573	47,69
Nach Absorption d. CO ₂	51,5	7,8	0,6416	32,13

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	80,4	7,9	0,3152	24,63
Nach Zul. v. Luft	321,6	8,0	0,5582	174,41
Nach Verpuffung	279,4	7,9	0,5152	139,90
Nach Abs. d. CO ₂	257,2	6,8	0,5515	138,40

Die Platinkugel wurde nach 17stündiger Einwirkung entfernt. Die angew. 59,11 Vol. des ursprünglichen Gemisches bestanden aus 33,00 H, 17,16 CO und 9,00 O; der Rückstand 32,13 Vol. enthielt nach Analyse 29,36 Vol. H und 1,96 Vol. CO, demnach sind durch Platin oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
15,20 Vol. CO	4	15,00
3,64 Vol. H	1	3,75

18,84 entsprechend 9,42 Vol. O,

nach der Totalcontraction = 26,98 berechn. 9,00 (angew. 9,00). Affinitätscoefficient $\left(\frac{100}{52} \cdot 4\right) = 7,70$.

Versuch 6b.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	79,9	7,9	0,6752	52,43
Nach Zul. von CO ₂	139,3	8,0	0,7350	99,48
Nach Einwirk. d. Pt-Kugel	127,3	8,0	0,7209	89,16
Nach Abs. d. CO ₂	48,2	7,1	0,6428	30,19

Analyse des Rückstandes.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Vol.	66,1	7,1	0,3511	22,62
Nach Zul. v. Luft	309,7	7,2	0,5964	179,96
Nach Verpuffung	273,4	7,3	0,5600	149,10
Nach Abs. d. CO ₂	268,8	7,9	0,5661	147,89

Das Gemisch, auf welches die Kugel (24 Stunden lang) einwirkte, bestand aus 29,28 H, 15,20 CO, 7,95 O und 47,05 CO₂, zusammen 99,48 Vol. (Auf 100 H 52,0 CO, 27,2 O, 160,6 CO₂.) Der vollständig von CO₂ befreite Rückstand = 30,19 Vol. enthielt nach der Analyse 26,96 Vol. H und 1,61 CO also waren durch Platin oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
13,60 Vol. CO	6	13,60
2,32 Vol. H	1	2,27

15,92 Vol. entsprechend 7,96 Vol. O, angew. 7,95 Vol.

Nach der Gesamtcontraction = 22,24 ergibt sich ein geringeres Volumen, nämlich 7,41 Vol.

Das zu Gunsten des Kohlenoxyds beim Vergleich mit Versuch 6a geänderte Verhältniss der oxydirten Gase spiegelt sich in dem beträchtlich erhöhten Affinitätscoefficienten = 11,54 ab. Der Versuch 6b hat also gezeigt, dass Zusatz von Kohlensäure, welche die Einwirkung zwar verlangsamt, jedoch bei der chemischen Reaction als unbetheiligt gelten darf (s. folgende Versuchsreihe 7), die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff im Verhältniss zu der des Wasserstoffs erheblich steigert. Die Frage, ob hier eine ähnliche oder die gleiche mechanische Ursache, wie die, dem analogen Verhalten des Stickstoffs zu Grunde liegende, angenommen werden darf, will ich weiter unten erörtern.

Versuch 6c.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch	86,6	7,9	0,6664	56,09
Nach Einw. d. Pt.-u.KHO-Kugel	49,0	6,7	0,6364	30,45

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	66,8	6,3	0,3565	23,28
Nach Zul. v. Luft	292,0	6,5	0,5823	166,08
Nach Verpuffung	251,3	7,0	0,5415	132,68
Nach Abs. d. CO ₂	249,9	7,0	0,5440	132,55

Durch diesen Versuch wollte ich prüfen, welchen Einfluss die stetige Entfernung der entstehenden Kohlensäure auf das Endresultat, das Verhältniss des oxydirten Kohlenoxyds zu oxydirtem Wasserstoff, ausübe. In der That ist dasselbe, verglichen mit dem durch Versuch 6a unter normalen Bedingungen ermittelten zu Gunsten des Kohlenoxyds erheblich geändert. Die angew. 56,09 Vol. des Gemisches bestehen aus: 31,32 H, 16,27 CO und 8,50 O; die 30,45 Vol. Rückstand enthalten nach der eudiometrischen Bestimmung: 29,03 H und 0,17 CO (wegen dieser geringen Menge des letzteren muss dahin gestellt bleiben, ob nicht alles CO oxydirt ist). Danach sind durch Platin oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
16,10 Vol. CO	7	16,1
2,30 Vol. H	1	2,3

18,40 entsprechend 9,20 Vol. O,

nach der Totalcontraction berechnet = 8,54 (angew. 8,50) Vol. O.

Aus diesen Werthen wird der Affinitätscoefficient $\left(\frac{100}{52} \cdot 7\right) = 13,4$ berechnet; die beträchtliche Erhöhung desselben im Vergleich mit dem aus 6a berechneten = 7,70 zeigt eine Steigerung der Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff an. Dadurch also, dass die aus dem Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure in dem Maasse, als sie sich bildet, entfernt wird, werden Bedingungen herbeigeführt, welche der vorzugsweisen Oxydation des Kohlenoxyds besonders günstig sind.

Sollten — diese Frage drängt sich auf — die Kohlensäuremoleküle im Moment ihrer Entstehung durch den im Ueberschuss vorhandenen Wasserstoff partiell eine Reduction zu Kohlenoxyd erleiden, wie dies beim Verpuffen von Gemischen aus Kohlensäure, Sauerstoff und überschüssigem Wasserstoff beobachtet¹⁾ ist? Dann wäre die Erklärung des Resultates von Versuch 6c in dem Umstande

¹⁾ Vergl. Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 85, 152.

zu suchen, dass die Kohlensäure sofort nach ihrer Entstehung dieser reducirenden Einwirkung in Folge der Absorption durch Kalihydrat entzogen wird. Die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, stellte ich einige Versuche an, welche ich auszugsweise mittheile.

Versuch 7. — Gemische von Kohlensäure, Sauerstoff und überschüssigem Wasserstoff wurden mit der Platin-kugel in Berührung gebracht, nach Messung der eingetretenen Volumenverminderung und Bestimmung der noch vorhandenen Kohlensäure wurde der Rückstand auf Kohlenoxyd untersucht; ein völlig sicheres positives Resultat konnte aus diesen Versuchen nicht gezogen werden.

Versuch 7a. Die 3 Gase waren in folgendem Verhältnisse gemengt:

$$\begin{array}{rcl} \text{H} & : & \text{CO}_2 & : & \text{O} \\ 100 & : & 194,5 & : & 26,45 \end{array}$$

Die zuerst sehr rasch verlaufende Einwirkung (die Hauptreaction war nach 3 Minuten beendet) wurde gegen Ende erheblich langsamer; der Rückstand war nach der eudiometrischen Bestimmung fast reiner Wasserstoff, absolut frei von Kohlenoxyd.

Versuch 7b. Das angew. Gemisch enthielt die Gase in dem Verhältniss:

$$\begin{array}{rcl} \text{H} & : & \text{CO}_2 & : & \text{O} \\ 100 & : & 60,5 & : & 19,35 \end{array}$$

Die Reaction war, entsprechend der geringeren Menge Kohlensäure, in kürzerer Zeit vollendet, als bei Versuch 7a. In dem von Kohlensäure befreiten Rückstande fanden sich nach der Analyse kleine Mengen Kohlenoxyd (in 19,67 Vol. Rückst. 0,65 Vol. CO). Auch nach der geringeren Menge Kohlensäure, welche durch Absorption bestimmt wurde, ergab sich die Reduction eines geringen Anthells der Kohlensäure zu Kohlenoxyd.

Jedenfalls werden auch unter günstigen Umständen bei Einwirkung von Platin auf Gemische von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure nur sehr geringe Mengen der

letzteren zu Kohlenoxyd umgewandelt. Dies Ergebniss ist deshalb überraschend, weil die Reaction eine energische ist, sich also nach ihrer Intensität und dem raschen Verlauf dem Vorgang der Verpuffung nähert. Die obige, zur Erklärung des Versuchs 6c in Aussicht genommene, Hypothese wird also durch die Versuche 7a und 7b nicht gestützt.

Nachdem durch die Versuchsreihen 5 und 6 festgestellt war, dass durch geringe, zum Theil auf rein mechanische Ursachen beruhende Aenderungen der Versuchsbedingungen Unterschiede eingreifender Art in den Affinitätswirkungen sich geltend machen, musste die Frage von besonders hohem Interesse sein, ob ein Unterschied in dem Verhältniss der oxydirten Gase beobachtet wird, wenn einmal die Oxydation bei gewöhnlicher, sodann bei erhöhter Temperatur erfolgt; in beiden Fällen muss natürlich dasselbe Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff angewendet werden. Aus der Art einer etwaigen Aenderung jenes Verhältnisses lässt sich vielleicht ein Rückschluss auf die Ursache der hemmenden Wirkung des Kohlenoxyds ziehen.

Versuch 8. — Das in 8a, b und c angewandte Gemisch enthielt die 3 Gase in folgendem Verhältniss:

$$\begin{array}{rcl} \text{H} & : & \text{CO} & : & \text{O} \\ 100 & : & 43,65 & : & 48,40 \end{array}$$

Versuch 8a. Die Kugel wirkte bei etwa 12° 75 Minuten lang ein; wie sich ergab, war nicht die Hälfte des Sauerstoffs (0,479) verbraucht.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	82,6	12,8	0,6524	51,42
Nach Einwirkg. der Pt-Kugel	70,4	13,1	0,6401	43,00
Nach Abs. d. CO ₂	54,3	12,6	0,6437	33,41

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	84,7	12,7	0,3174	25,70
Nach Zul. v. Luft	293,5	12,8	0,5274	147,86
Nach Verpuffung	256,1	12,8	0,4898	119,82
Nach Abs. d. CO ₂	253,4	12,0	0,4882	118,50

Die ursprünglich angew. 51,42 Vol. bestanden aus 26,78 H, 11,70 CO und 13,64 O; der Rückstand = 33,41 Vol. enthält nach der eudiometrischen Bestimmung 23,72 Vol. H und 1,7 Vol. CO; demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
10,00 Vol. CO	10	10,00
3,06 Vol. H	3	3,00

13,06 entsprechend 6,53 Vol. O,

nach der Totalcontraction berechnet 6,00. — Affinitäts-coefficient = 7,65.

Versuch 8b. Die Kugel verweilte in dem auf 80—90° erwärmten Gasgemisch 8 Minuten lang. Bei diesem, wie den folgenden Versuchen, bei welchen das Gemisch erwärmt wurde, steckte das Absorptionsrohr dicht in einem weiten Glasrohr; von oben her wurde Wasserdampf in den Raum zwischen Rohr und Hülle geleitet. Die durch Platin bewirkte Volumenverminderung wurde natürlich erst nach vollständiger Abkühlung bestimmt.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H+CO+O)	78,7	14,0	0,6404	47,94
Nach Einwirkg. d. Pt-Kugel	65,9	12,0	0,6466	40,82
Nach Abs. d. CO ₂	54,1	12,6	0,6572	33,99

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	84,8	12,4	0,3153	25,58
Nach Zul. v. Luft	277,2	12,7	0,5079	134,55
Nach Verpuffung	241,8	12,9	0,4729	109,20
Nach Abs. d. CO ₂	230,0	12,2	0,4807	105,84

Die angew. 47,94 Vol. bestehen aus 24,94 H, 10,88 CO und 12,12 O; nach der (eudiometrischen) Analyse enthält der Rückstand = 33,99 Vol. 20,96 H und 4,46 CO, demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
6,42 Vol. CO	5	6,50
3,98 Vol. H	3	3,90

10,40 entsprechend 5,20 Vol. O.

Nach der Totalcontraction berechnet 4,65.

Wie aus dem zu Gunsten des Wasserstoffs veränderten

Verhältniss des oxydirten Kohlenoxyds zu oxyd. Wasserstoff hervorgeht, hat die höhere Temperatur, bei der die Einwirkung (Versuch 8b) stattfand, zur Folge gehabt, dass unter sonst gleichen Umständen mehr Wasserstoff im Verhältniss zu Kohlenoxyd oxydirt ist, als bei niederer Temperatur (Versuch 8a). Die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff hat also eine Steigerung erfahren, wie dies die Affinitätscoefficienten:

$$\text{für 8a (bei } 12^{\circ}\text{)} = 7,65$$

$$,, \text{ 8b (bei } 85^{\circ}\text{)} = 3,82$$

deutlich erkennen lassen. Man kann dies auch so ausdrücken: Die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff — die von 1 Molekül Wasserstoff = 1 gesetzt — ist bei Versuch 8a (niedere Temperatur) noch einmal so gross, als bei 8b (höhere Temperatur).¹⁾

Versuch 9. — Das angew. Gemisch enthielt die Gase im Verhältniss:

$$\begin{array}{lcl} \text{H} & : & \text{CO} & : & \text{O} \\ 100 & : & 64,5 & : & 23,27 \end{array}$$

Versuch 9a. Temperatur der Einwirkung = 5° .

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol.
Angew. Gemisch (H + CO + O)	99,6	4,3	0,6991	68,55
Nach Einwirkg. der Pt-Kugel	84,2	5,3	0,6834	56,45
Nach Abs. d. CO ₂	64,4	5,1	0,6746	42,65

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	84,8	5,2	0,3852	32,05
Nach Zul. v. Luft	324,6	5,2	0,6270	199,43
Nach Verpuffung	279,4	5,6	0,5807	159,06
Nach Abs. d. CO ₂	268,4	5,3	0,5810	158,00

Die Platinkugel hatte 24 Stunden lang eingewirkt, so dass aller Sauerstoff verzehrt war.

---

¹⁾ Ein dritter Versuch mit dem Gemisch (8c), welches bei etwa 90° mit der Kugel 2 Minuten lang in Berührung war, ergab nahezu das gleiche Resultat; wegen der zu geringen, daher weniger zuverlässigen Werthe der oxydirten Gase unterlasse ich die ausführliche Mittheilung des Versuchs.

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich äussernde Affinitätswrk. 145

Die ursprünglich angew. 68,55 Vol. bestehen aus: 36,50 H, 23,51 CO und 8,54 O; die rückständigen 42,65 Vol. enthalten nach der Analyse 33,36 H und 8,05 CO, demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
15,46 Vol. CO	5	15,5
3,14 Vol. H	1	3,1

18,60 entsprechend 9,30 Vol. O.

Aus der Totalcontraction berechnet 8,63 Vol. O.

Affinitätscoefficient = 7,75.

Versuch 9b. Dasselbe Gemisch wurde 70 Min. lang bei 100° der Einwirkung der Platinkugel ausgesetzt; obwohl damit die Reaction beendet, aller Sauerstoff verbraucht schien, so blieb doch die Kugel noch 20 Stunden lang mit dem erkalteten Gemisch in Berührung. Die beiden Versuche 9a und 9b sind in jeder Beziehung vergleichbar.

	Beob. Vol.	Temp.	Druck.	Reduc. Vol
Angew. Gemisch (H+CO+O)	71,8	2,0	0,6810	48,54
Nach Einwirkg. d. Pt-Kugel	62,2	4,1	0,6621	40,58
Nach Abs. d. CO ₂	47,4	4,1	0,6528	30,50

Analyse des Rückstandes.

Angew. Vol.	64,1	4,0	0,3615	22,84
Nach Zul. v. Luft	284,4	4,3	0,5828	163,17
Nach Verpuffung	251,5	4,5	0,5496	135,98
Nach Abs. d. CO ₂	241,8	4,9	0,5478	130,13

Die angew. 48,54 Vol. bestehen aus 25,84 H, 16,70 CO, 6,01 O; die rückständigen 30,50 Vol. enthalten nach der eudiometrischen Bestimmung: 21,68 H und 7,81 CO; demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
8,89 Vol. CO	2	8,70
4,16 Vol. H	1	4,35

13,05 Vol. entsprechend 6,52 Vol. O.

Nach der Totalcontraction = 6,01 Vol. O (angew. 6,01)

Der erheblich verminderte Affinitätscoefficient = 3,1 (bei Versuch 9a = 7,75) lässt das schon durch Versuch 8 festgestellte Resultat deutlich hervortreten: Mit Erhöhung

146 v. Meyer: Beid. langsamen Oxydation d Wasserstoffs der Temperatur wird die Affinität des Wasserstoffs zu dem vom Platin übertragbaren Sauerstoff beträchtlich erhöht (die des Kohlenoxyds also vermindert).

Zur weiteren Bestätigung dieser Thatsachen dient noch Versuch 10, welchen ich auszugsweise mittheilen will.

Versuch 10. — Das zu Versuch 10a und 10b angew. Gemisch enthielt die Gase im Verhältniss:

$$\begin{array}{l} \text{H} : \text{CO} : \text{O} \\ 100 : 70,6 : 29,65 \end{array}$$

Versuch 10a. Temperatur der Einwirkung = 7°. Die Platinkugel wurde nach 4—5ständiger Einwirkung entfernt, bevor aller Sauerstoff verbraucht war.

Angew. Vol. des Gemisches = 55,63, bestehend aus 27,77 H, 19,62 CO und 8,24 O; Vol. des kohlenstofffreien Rückstandes = 40,62, welche nach der eudiometrischen Bestimmung:

26,44 Vol. H und 10,26 Vol. CO
enthalten. Demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
9,36 Vol. CO	7	9,36
1,33 Vol. H	1	1,34

10,69 Vol. entsprechend 5,35 Vol. O.

Aus der Totalcontraction = 15,01 berechnet 5,00 Vol. O. Affinitätscoefficient für Versuch 10a 9,9.

Versuch 10b. Temperatur der Einwirkung circa 90°. Nachdem die Kugel 50 Minuten lang bei dieser Temperatur im Gasmisch verweilt hatte, blieb sie mit demselben bei 9° noch etwa 18 Stunden lang in Berührung. Trotzdem war nicht aller Sauerstoff verbraucht, etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglich vorhandenen war noch in dem Rückstand enthalten. Nach oberflächlicher Beobachtung war nach Wiederherstellung der gewöhnlichen Temperatur keine Volumenverminderung eingetreten, die Reaction also bei höherer Temperatur vollendet.

u. Kohlenoxyds mitt. Plat. sich äussernde Affinitätswrk. 147

Angew. Gemisch = 60,14 Vol. bestehen aus 30,03 H. 21,21 CO und 8,90 O; der von Kohlensäure befreite Rückstand = 41,45 Vol. enthält nach der eudiometrischen Analyse 28,03 H und 10,02 CO; demnach sind oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
11,2 Vol. CO	11 (5,5)	11,2
2,0 Vol. H	2 (1)	2,04
13,2 Vol. entsprechend 6,6 Vol. O.		

Nach der Totalcontraction = 18,69 berechnet: 6,23 Vol. O, also wären noch 2,67 Vol. freien Sauerstoffs in dem Rückstand enthalten. — Der Affinitätscoefficient = 7,80 zeigt bei Vergleich mit Versuch 10a eine Verringerung, also eine Abnahme der Affinität des Kohlenoxyds bei erhöhter Temperatur, freilich nicht in so hohem Grade, wie bei den Versuchen 8 und 9.

Bei dem letzten Versuch 10b wurde die sonderbare Beobachtung gemacht, dass die Platinkugel, nachdem sie bei 90° kräftig gewirkt hatte, bei 9° nicht mehr im Stande war, allen Sauerstoff zur Oxydation des überschüssigen Wasserstoffs und Kohlenoxyds geeignet zu machen. Der folgende Versuch bestätigt diese Thatsache; der unverbrauchte Sauerstoff wurde direct durch Absorption bestimmt.

Versuch 11. — Die angewandte Mischung enthielt die 3 Gase im Verhältniss:

$$\begin{array}{rcl} \text{H} & : & \text{CO} : \text{O} \\ 100 & : & 42,7 : 26,1 \end{array}$$

Die Platinkugel verweilte 1 Stunde lang in diesem Gemisch bei etwa 70°, blieb sodann bei 9° noch 16 Stunden lang mit demselben in Berührung.

Das angewandte Vol. = 64,64 bestand aus 38,26 H, 16,33 CO und 10,05 O; in dem nach Absorption der Kohlensäure gebliebenen Rückstand = 44,23 Vol. wurde der freie Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali bestimmt und = 3,30 Vol. gefunden. Nach der Analyse des von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Rückstandes enthielten die

148 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs 40,93 Vol. desselben 34,66 H und 5,14 CO; also waren durch Platin oxydirt:

	Verhältn.	Berechnet.
11,19 Vol. CO	3	11,19
3,60 Vol. H	1	3,73
14,79 Vol. entsprechend 7,39 Vol. O.		

Nach der Totalcontraction = 20,42 berechnet 6,81 Vol. O.

Nach der Absorptionsbestimmung = 10,05 — 3,30 = 6,75 Vol. O.

Etwa $\frac{1}{3}$ (0,328) des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs war unangegriffen geblieben, eine Thatsache, welche sich vorläufig jeder Erklärung entzieht.

In den folgenden Schlussbetrachtungen sollen zunächst die Resultate der obigen Versuche im Zusammenhange besprochen werden.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Gegenwart von Kohlenoxyd in Gemischen von Wasserstoff und Sauerstoff die Wirksamkeit des Platins nicht aufhebt, sondern nur abschwächt¹⁾. Je stärker der Gehalt an Kohlenoxyd ist, desto langsamer gelangt der vorhandene Sauerstoff zur Thätigkeit. Höchst beachtenswerth ist die Thatsache, dass der letztere zuerst vorwiegend das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt, während grössere Mengen Wasserstoff sich erst dann mit Sauerstoff vereinigen, wenn das Kohlenoxyd bis auf geringe Mengen verbrannt ist²⁾.

¹⁾ Ich sehe von den Versuchen 10 b und 11 ab, welche ergeben, dass unter Umständen die Oxydationswirkung des Platins eine begrenzte ist.

²⁾ Man hat zuweilen die sog. katalytischen Wirkungen des Platins mit den gährungserregenden Wirkungen ungeformter Fermente verglichen (vergl. Berzelius in seinem Jahresber. 15, 244, namentlich Hüfner, dies Journ. [2] 10, 397). Eine gewisse Analogie ist gar nicht zu verkennen. Man kann in unserem Fall das Kohlenoxyd (sowie auch andere hemmende Gase) den antiseptisch wirkenden Körpern an

Aber das Mengenverhältniss der beiden Gase, welche oxydirt werden, ändert sich nicht stetig, sondern sprungweise und zwar so, dass die in bestimmten Zeiträumen entstandenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure, also auch die denselben entsprechenden Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd in einfachen molekularen Verhältnissen zu einander stehen.

Dass dies, zuerst von Bunsen für die sich in sehr kurzer Zeit vollziehende unvollkommene Verbrennung (Verpuffung) aufgestellte Gesetz sich auch bei der langsam durch Platin bewirkten Oxydation nach allen Versuchen gültig erweist, ist in hohem Grade merkwürdig. Es zeigt sich demnach, dass bei diesen sehr langsam verlaufenden Reactionen eine Reihe von Gleichgewichtszuständen durchlaufen wird, welche dadurch charakterisirt sind, dass in einem Zeitintervall Wasserstoff und Kohlenoxyd in einem für dies Intervall unveränderlichen molekularen Verhältnisse (z. B. 1:4) oxydirt werden, welches bei einer gewissen, nicht ermittelten Zusammensetzung des resultirenden Gasgemenges (H , CO , O und CO_2) sich plötzlich zu Gunsten des Wasserstoffs ändert (z. B. in das Verhältniss 1:3 umspringt). Vergl. Versuche 5a und 5b.

Die äussere Analogie zwischen der unvollkommenen unter Verpuffung erfolgten Verbrennung und der ebenfalls mit unzureichenden Mengen Sauerstoff langsam durch Platin bewirkten Oxydation von Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Gemischen wird also auch dadurch vervollständigt, dass ein die Oxydation der Gase nach einfachen molekularen Verhältnissen regelndes Gesetz beide Vorgänge beherrscht, wie sich aus allen Versuchen ohne Ausnahme ergibt. Aber welche Verschiedenheiten zwischen

---

die Seite stellen. Gleich wie diese (z. B. Säuren) ihrer gährungshehmenden Wirkungen beraubt werden können, wenn sie in eine andere Verbindung (z. B. durch Neutralisation) übergeführt werden: ebenso wird das Kohlenoxyd durch Oxydation zu Kohlensäure unschädlich gemacht; mit dem Verschwinden desselben wird dem Platin seine volle (fermentartige) Wirksamkeit wiedergegeben.

diesen analogen Reactionen treten uns entgegen, wenn wir berücksichtigen, wie sich der vorhandene, dem Wasserstoff, sowie dem Kohlenoxyd dargebotene Sauerstoff in beide theilt, wenn wir — mit anderen Worten — aus den Resultaten der jedesmaligen Oxydation die Grösse der Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff, sowie zum Kohlenoxyd abzuleiten¹⁾ versuchen! An eine absolute Affinitätsbestimmung ist bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse natürlich nicht zu denken; wohl aber ist man berechtigt, die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff in Vergleich zu stellen mit der des Kohlenoxyds zu Sauerstoff, also von einer relativen Affinitätsgrösse zu reden und diese durch bestimmte Zahlenwerthe auszudrücken.

Die Affinität des Wasserstoffs wäre in diesem Sinne gleich der des Kohlenoxyds, wenn beide Gase sich in demselben Verhältnisse mit Sauerstoff vereinigten, in welchem sie ursprünglich gemischt waren. Der Affinitätscoefficient, welcher ja (vergl. S. 130) die relative Affinität gleicher Moleküle Wasserstoff und Kohlenoxyd zu Sauerstoff ausdrückt, wäre in diesem Falle = 1.

Durch eine Reihe von Versuchen²⁾ hatte ich (a. o. O. S. 300) gezeigt, dass bei der unvollkommenen Verbrennung (Verpuffung) immer relativ mehr Wasserstoff verbrannt wird, als Kohlenoxyd, dass bei Anwendung geringer Mengen Sauerstoff der Affinitätscoefficient (die Affinität des Kohlenoxyds = 1 gesetzt) zwischen 2,93 und 3,43 schwankt, dass durchschnittlich die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff von der des Wasserstoffs um das 3,14fache übertroffen wird. Dieser durchschnittliche Werth wird = 0,318, wenn man die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff als Einheit annimmt.

Ganz anders verläuft der Oxydationsvorgang, wenn Platin die Vereinigung des Sauerstoffs mit Wasserstoff und

---

¹⁾ Ich verweise auf meine Abhandlung: dies Journ. [2] 10, 281 und 300.

²⁾ Die Mischungsverhältnisse von Wasserstoff und Kohlenoxyd sind bei diesen Verpuffungs-Versuchen den bei obigen angewandten ähnlich.

Kohlenoxyd bewirkt. Wie ich gezeigt habe, kann die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff unter Umständen, welche einigen der angeführten Verbrennungsversuche wohl entsprechen, die des Wasserstoffs um das 7,06- bis 7,75fache übertreffen (s. namentlich Versuche 5a, 6a, 9a). Vergleicht man dieses Ergebniss mit dem bei der Verpuffung ermittelten durchschnittlichen Affinitätscoefficienten (0,318), so zeigt sich, dass die Affinität eines Moleküls Kohlenoxyd zu Sauerstoff bei der langsamen Oxydation mittelst Platins 22,2- bis 24,3mal grösser ist, als die Affinität eines Moleküls Kohlenoxyd, wenn dasselbe unter Verpuffung oxydirt wird, und zwar einem Molekül Wasserstoff gegenüber, welches mit Kohlenoxyd gemengt ist. Ich habe die Versuche 5a, 6a und 9a hervorgehoben, weil sie mit den Verpuffungsversuchen vollständig verglichen werden können; wie bei letzteren, so wurde bei obigen Versuchen der zur vollkommenen Oxydation ungenügende Sauerstoff vollständig verbraucht. Das sich ergebende merkwürdige Resultat, dass der durch Platin activ gewordene Sauerstoff zuerst vorwiegend zur Oxydation des Kohlenoxyds dient, wird ohne Zweifel den Schlüssel zur Erklärung der hemmenden Wirkung dieses Gases in sich bergen.

Die Versuche haben also erwiesen, dass die Affinitätsgrössen des Wasserstoffs und Kohlenoxyds dem Sauerstoff gegenüber total veränderte sind je nach der Art, in der die Oxydation, ob unter Verpuffung oder langsam mit Hülfe des Platins, erfolgt. Die Versuchsbedingungen sind allerdings ausserordentlich verschieden; aber auch geringere Aenderungen derselben können von erheblichem Einfluss auf die Affinitätsgrösse des Wasserstoffs, resp. Kohlenoxyds sein: so Aenderungen in den Mengenverhältnissen der auf einander wirkenden Gase. Die Versuchsreihen 2 und 3 haben ergeben, dass mit Vermehrung des Sauerstoffs bei constantem Verhältniss von Wasserstoff zu Kohlenoxyd die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff vermindert, demnach relativ mehr Wasserstoff, als Kohlenoxyd, oxydirt wird. Dies Resultat zeigt sich prägnant

152 v. Meyer: Bei d. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs in der Verringerung der Affinitätscoefficienten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Mengungsverhältn. d. Gase			Aff.-Cf.
	H	CO	O	
Versuch 2a.	100	26,05	38,0	3,90
„ 2b.	100	26,05	69,0	3,10
„ 3a.	100	47,6	49,65	6,30
„ 3b.	100	47,6	127,7	4,21

Die Menge des Kohlenoxyds im Verhältniss zu der des Wasserstoffs scheint (innerhalb gewisser Grenzen) von geringerem Einfluss auf die relativen Affinitäten der beiden Gase (zu Sauerstoff) zu sein, wie dies aus den wohl vergleichbaren Versuchen 5a, 6a, 9a folgt. Das Verhältniss H:O ist ziemlich constant, die Menge des Kohlenoxyds veränderlich, während die Affinitätscoefficienten nur wenig differiren:

	Mischungsverhältn. d. Gase.			Aff.-Cf.
	H	CO	O	
Versuch 5a.	100	42,54	22,14	7,06
„ 6a.	100	52,00	27,20	7,70
„ 9a.	100	64,50	23,27	7,75

Dagegen können erhebliche Aenderungen in den relativen Affinitätsgrössen eintreten durch Ursachen rein mechanischer Art, so durch Zusatz indifferenter Gase zu dem Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff. Wie beim Verpuffen eines Gemenges von Wasserstoff, Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff mehr Wasserstoff-Moleküle, weniger Kohlenoxyd-Moleküle verbrennen, als wenn dasselbe Gemisch nach Zusatz von Stickstoff verpufft wird¹⁾, ebenso wird ein in der gleichen Richtung sich äussernder Einfluss des Stickstoffs auf das Verhältniss des oxydirten Wasserstoffs zu oxyditem Kohlenoxyd beobachtet, wenn die Oxydation durch Platin bewirkt wird, wie die Versuche 5a und 5c zeigen. Die Gegenwart des indifferenten Stickstoffs erhöht die Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff

¹⁾ Vergl. meine öfter citirte Abhandlung S. 289.

oder vermindert die des Wasserstoffs, sei es, dass die Oxydation beider Gase durch Entzündung momentan oder durch Platin langsam erfolge. Man ist wohl berechtigt, aus dem gleichen Erfolg eines chemisch absolut nicht, sondern nur mechanisch wirkenden Zusatzes auf die gleiche mechanische Ursache in beiden Fällen zurückzuschliessen.

Versuch 6c hat gelehrt, dass ebenfalls verhältnissmässig mehr Kohlenoxyd, als Wasserstoff, oxydirt wird, wenn die entstehende Kohlensäure in dem Maasse, wie sie sich bildet, aus dem Gasgemenge — durch Absorption mit Kalihydrat — entfernt wird. Die Vermuthung liegt nahe, dass auf diese Weise die Kohlensäure der reducirenden Wirkung des überschüssigen Wasserstoffs entzogen werde, und in Folge dessen das Verhältniss zu Gunsten des Kohlenoxyds geändert sei. Die zur Prüfung dieser Annahme angestellten Versuche 7a und 7b haben dieselbe nicht bestätigt, indem selbst unter günstigen Umständen durch Vermittlung von Platin entweder keine oder nur geringe Mengen Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt werden.

Durch continuirliche Beseitigung der aus dem Kohlenoxyd entstehenden Kohlensäure wird also die Oxydation des ersteren begünstigt. Um so auffallender ist das Ergebniss des Versuches 6b, nach welchem gerade ein Ueberschuss absichtlich zugesetzter Kohlensäure die Oxydation des Kohlenoxyds in Vergleich zu der des Wasserstoffs begünstigt.

Zusammenstellung der Versuchsreihe 6.

	Mischungsverhältn. d. Gase			Besondere Bedingungen.	Aff.-Cf.
	H	CO	O		
6a.	100	52,0	27,2	Ohne Zusatz.	7,70
6b.	100	52,0	27,2	+ 160,6 Vol. CO ₂ .	11,54
6c.	100	52,0	27,2	CO ₂ sofort durch Absorption entfernt.	13,40

Zur Erklärung der Ergebnisse dieser Versuche (5 und 6), welche zeigen, dass durch mechanische Ursachen (namentlich Zusatz indifferenten Gase) eine Aenderung der

154 v. Meyer: Beid. langsamen Oxydation d. Wasserstoffs

Affinitäten in einer bestimmten Richtung erfolgt, werden solche Versuche am meisten beitragen, bei welchen in Folge geänderter Bedingungen eine im entgegengesetzten Sinne sich äussernde Wirkung ausgeübt wird. Ich meine die Versuche 8, 9 und 10, welche den Beweis liefern, dass relativ mehr Wasserstoff, als Kohlenoxyd, an der Oxydation theilnimmt, wenn die Einwirkung des Platins bei erhöhter Temperatur erfolgt, dass also mit Zunahme der Temperatur die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff im Verhältniss zu der des Kohlenoxyds erhöht wird¹⁾, auch in diesem Falle sprunghaft; denn das Gesetz der Oxydation nach molekularen Verhältnissen (der Verbrennungsprodukte) erweist sich auch für höhere Temperaturen gültig. Die folgende Zusammenstellung der genannten Versuche lässt das Resultat scharf hervortreten.

	Angew. Gemisch			Temper. der Einwirkung.	Aff.-Cf.
	H	CO	O		
Versuch 8a.	100	43,65	48,40	12°	7,65
„ 8b.	100	43,65	48,40	80 — 90°	3,83
„ 9a.	100	64,50	23,27	4 — 5°	7,75
„ 9b.	100	64,50	23,27	100°	3,10
„ 10a.	100	70,60	29,65	7°	9,90
„ 10b.	100	70,60	29,65	90°	7,80

Ich hebe noch die sonderbare Thatsache hervor, dass die Platinkugel, nachdem sie die Oxydation eines Theiles des Kohlenoxyds und Wasserstoffs bei erhöhter Temperatur bewirkt hat, nach dem Erkalten in einigen Fällen (Versuche 10b und 11) nicht im Stande war, den gesammten Sauerstoff zur Oxydation fähig zu machen. Bei diesen Versuchen blieb etwa $\frac{1}{3}$ des angewandten Sauerstoffs intact. Man sollte gerade erwarten, dass die bei erhöhter

---

¹⁾ Es sei hier an meine Versuche (a. a. O. S. 293 ff.) erinnert, welche eine Aenderung der Affinitäten in gleichem Sinne constatirten, wenn die Verpuffung des Gemisches von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff in engeren Röhren vollzogen wurde.

Temperatur schneller und energischer verlaufende Oxydation auch leichter bis zu Ende gehen müsste.

Die Versuche, deren Ergebnisse soeben zusammengefasst und erörtert sind, haben einen speciellen Fall aus dem Gebiete der Affinitätserscheinungen behandelt. Trotz der Einfachheit des chemischen Vorganges, welcher in der unvollkommenen Oxydation von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei niederen Temperaturen mittelst Platins besteht, entziehen sich die experimentell festgestellten Thatsachen vorläufig einer streng wissenschaftlichen Erklärung. Wenn ich dennoch für einige derselben, speciell den hemmenden Einfluss des Kohlenoxyds eine Deutung zu geben versuche, so verkenne ich die Unzulänglichkeit eines derartigen Erklärungsversuches nicht.

Die sowohl bei der unvollkommenen Verbrennung, als auch der langsamen Oxydation (mittelst Platins) beobachtete Gesetzmässigkeit, welche sich in den einfachen molekularen Verhältnissen der Verbrennungsprodukte ausspricht, wird von dem beabsichtigten Erklärungsversuch nicht berührt. Eine Analogie dieser gesetzmässigen Beziehungen mit dem Gesetz der multiplen Proportionen ist nicht zu verkennen; damit ist aber noch keine Erklärung für jene gefunden.

Um die Thatsache, dass bei der Oxydation eines Gemenges von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff durch Vermittlung des Platins zuerst das Kohlenoxyd vorzugsweise — auch bei einem Ueberschuss von Wasserstoff — oxydirt wird, zu erklären, mache ich die noch unbewiesene Annahme, dass Kohlenoxyd erheblich stärker, als Wasserstoff, von den Platinmolekülen angezogen wird¹⁾.

¹⁾ Um die Zulässigkeit dieser Hypothese zu prüfen, habe ich die (in Kohlensäure erkaltete) platinhaltige Kugel in einem aus etwa gleichen Vol. Wasserstoff und Kohlensäure bestehenden Gemenge mehrere Stunden lang verweilen lassen und sodann das rückständige, von Kohlensäure zuvor befreite Gas analysirt. In der That ergab sich, dass eine merklich grössere Menge Kohlenoxyd, als Wasserstoff, von der Kugel absorbirt war. Da nun geringe Mengen Sauerstoff, welche mit

Letztere werden also von einer Kohlenoxydhülle umgeben sein, welche den Wasserstoffmolekülen einen beschränkten Zutritt zu den Platintheilchen gestattet.

Diese Hypothese erscheint berechtigt, wenn man bedenkt, dass die Oxydation sich an der Oberfläche der Platinmoleküle vollzieht, also die Hauptursache einer verzögerten Oxydation in der veränderten Beschaffenheit dieser Oberfläche gesucht werden muss, wenn man ferner erwägt, dass die bei Gegenwart von Kohlenoxyd gehemmte Wirkung des Platins in ihrer vollen Stärke hervortritt, sobald das Gasgemenge von Kohlenoxyd (nach dessen Oxydation zu Kohlensäure) befreit ist, also die Oberfläche des Platins nicht mehr mit Kohlenoxyd-Molekülen in Berührung kommt.

Von der Art, wie¹⁾ die Oxydation selbst erfolgt, ob durch Uebertragung von mechanisch im Platin occludirtem (absorbirtem) Sauerstoff oder von chemisch gebundenem (entsprechend der Theorie De la Rive's), kann ganz abgesehen werden, da diese Frage²⁾ für obige Hypothese ohne Bedeutung ist.

Wie verhalten sich nun zu der Annahme einer stärkeren Anziehung des Kohlenoxyds die Thatsachen, welche

---

der Kugel in das Gemenge eingeführt werden, nicht völlig auszuschliessen sind, dieser Sauerstoff aber vorwiegend zur Oxydation von Kohlenoxyd dient, so beweist dieser Versuch nicht streng die stärkere Absorption des Kohlenoxyds. Auch sind die Volume der absorbirten Gase gering, die Genauigkeit der Beobachtung ist also beeinträchtigt, so dass die Hypothese, nach welcher Kohlenoxyd stärker, als Wasserstoff, von den Platinmolekülen angezogen wird, noch einer exacteren Bestätigung bedarf.

¹⁾ Ueber die bez. Hypothesen vergl. Hüfner, dies Journ. [2] 10, 395.

²⁾ Um zur Aufklärung dieser theoretisch höchst wichtigen Fragen beizutragen, habe ich Versuche begonnen, zunächst in der Absicht, die Zulässigkeit der oben angedeuteten Hypothese De la Rive's zu prüfen. Ich hoffe bald darüber berichten zu können, will jedoch noch bemerken, dass ich auch das Verhalten des mit merkwürdigen Eigenschaften begabten sogen. oxydirten Schwefelplatins einer näheren Prüfung unterworfen habe. Dasselbe verspricht interessante Aufschlüsse über das eigentliche Wesen der sogen. katalytischen Processe zu geben.

durch die Versuche 5, 6, 8, 9 und 10 erwiesen sind, nach denen in Folge physikalisch-mechanischer Aenderungen der Bedingungen die relativen Mengen des sich oxydierenden Wasserstoffs vermehrt oder vermindert werden?

Was zunächst die Thatsache betrifft, dass bei höherer Temperatur die Affinität des Wasserstoffs zu Sauerstoff gesteigert, die des Kohlenoxyds vermindert wird (Versuche 8, 9 und 10), so sind folgende Punkte in Erwägung zu ziehen: Die Temperaturerhöhung hat für die drei gemengten Gase, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, nach den Voraussetzungen der mechanischen Gastheorie eine Steigerung ihrer molekularen Bewegungen zur Folge; auch die Wirksamkeit des Platins oder die Intensität des Oxydationsprocesses nimmt beträchtlich zu, wie sich aus dem schnelleren Verlauf desselben ergibt. Endlich ist die Annahme gestattet, dass die das Platin umkleidende (hypothetische) Hülle von Kohlenoxyd mit Zunahme der Temperatur gelockert, weniger dicht werden wird. In Folge dieser Veränderung haben die in lebhafter Bewegung begriffenen Wasserstoff-Moleküle häufiger Gelegenheit, in die Wirkungssphäre des Platins zu gelangen, d. h. oxydirt zu werden, als bei niederer Temperatur.

Dass dagegen nach Zumischung indifferenter Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure, die entgegengesetzte Wirkung, eine Steigerung¹⁾ der Affinität des Kohlenoxyds zu Sauerstoff im Verhältniss zu der des Wasserstoffs beobachtet wird, müsste darauf zurückgeführt werden, dass in Folge jener Zusätze die Zusammenstösse der Wasserstoff-Moleküle mit dem Platin, welches mit Kohlenoxyd umhüllt ist, minder häufig erfolgen, während die Anziehung des Kohlenoxyds durch das Platin nicht wesentlich vermindert ist. Daraus folgt, dass eine Verringerung der Mengen zur Oxydation gelangenden Wasserstoffs eintreten muss.

Mit den obigen Erörterungen habe ich versucht, auf Grund einer wohl annehmbaren, doch unbewiesenen Hypo-

---

¹⁾ Vergl. Versuche 5 und 6.

these einige der eigenthümlichen Erscheinungen, welche bei der Oxydation von Wasserstoff-, Kohlenoxyd- und Sauerstoff-Gemengen mittelst Platins beobachtet wurde, mechanisch zugleich mit Hülfe der neueren Gastheorie zu deuten. Gerade bei den einfachsten chemischen Vorgängen, welche die mit Veränderung der Bedingungen variablen Affinitäten zweier Körper (Kohlenoxyd und Wasserstoff) zu einem dritten (Sauerstoff) klar hervortreten lassen, darf man hoffen, dass die Lösung der Aufgabe: „die Affinitätserscheinungen auf mechanische Ursachen, auf Bewegung der Moleküle und Atome zurückzuführen“ zuerst gelingen werde.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Schwefelsäureäther;

von

Marja Mazurowska.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol oder Aethyläther erhielt Wetherill¹⁾ einen neutralen Körper, den er, wie auch nach ihm noch andere Forscher, für den wahren Schwefelsäureäther $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ ansah. Baumstark²⁾ liess bei einer Darstellung an Stelle des Schwefelsäureanhydrids Sulfuryloxychlorid $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{cases}$ treten, welches er durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Schwefelsäure erhalten hatte. Der entstandene Aether schien ihm identisch mit dem früher von Wetherill angegebenen. Auch Max Müller³⁾, der ge-

¹⁾ Wetherill, Ann. Chem. Pharm. **66**, 117.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **140**, 75.

³⁾ Inaugural-Diss. 1874 zu Göttingen.