

249. K. A. Hofmann und Ralf Ebert: Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen bei gewöhnlicher Temperatur an wasserbenetzten Kontakten.

[Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. September 1916.)

In ihrer III. Mitteilung über Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium haben K. A. Hofmann¹⁾ und Otto Schneider unter anderm auch bemerkt, daß in Berührung mit platinieren Tonröhren und einer Natriumbicarbonatlösung, die etwas Palladiumschlamm und Osmiumoxyde enthält, Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische unter Wasserbildung verschwinden. Doch war weder die Reaktionsgeschwindigkeit besonders groß, noch waren die Versuchsbedingungen hinreichend durchsichtig, um tiefer in das Wesen des Vorganges einzudringen. Auch ist es seit Döbereiner längst bekannt, daß Knallgas-ähnliche Gemische in Berührung mit trockenem Platin oder Palladium so schnell katalysiert werden, daß W. Hempel²⁾ und Cl. Winkler hierauf mehrere Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffes gründeten, die sich in der praktischen Gasanalyse seit vielen Jahren bewährt haben.

Auffallend war die von Hofmann und Schneider untersuchte Katalyse insofern, als sie sich nicht an einem trocknen Kontakt vollzog, wo die Bildung einer stark verdichteten Gashaut und die Temperaturerhöhung von seiten der Adsorptions- und der Reaktionswärme eine Rolle spielen, sondern an einem Kontakt, der dauernd mit größeren Wassermengen in Berührung stand, wodurch diese Faktoren ausgeschlossen wurden.

Dagegen wird bei den Verfahren von Hempel und Winkler die Temperatur des trocknen Kontaktes von Anfang an erhöht, oder sie steigt durch die Wärme der anfangs langsam verlaufenden Reaktion bis zum Grade der besten Wirksamkeit empor und kann bei unvorsichtigem Arbeiten bis zum Aufglühen des Kontaktes anwachsen.

Sehr nahe liegt den von Hofmann und Schneider gewählten Bedingungen die schon von Grove beobachtete und seither vielfach untersuchte Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff im Gaselement, wo an den als Elektroden dienenden Platinblechen Wasserstoff und Sauerstoff unter elektromotorischer Betätigung gleichfalls bei ge-

¹⁾ B. 48, 1590 [1915].

²⁾ W. Hempel, Gasanalytische Methoden, III. Aufl., S. 159 ff. und Gertrud Woker, Die Katalyse, II., spez. Teil, S. 329 (Verlag von F. Enke, 1915).

wöhnlicher Temperatur in Wasser übergehen. Man hat ja bekanntlich auf dieses Element große Hoffnungen gesetzt, indem man erwartete, auf diesem Wege die freie Energie des Knallgases in Form von elektrischer Energie nutzbar machen zu können; doch zeigte sich als bis jetzt nicht überwundene Schwierigkeit, daß der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wie solche bei Verwendung wäßriger Elektrolyte innegehalten werden muß, an keiner Elektrode genügend rasch und andauernd sein theoretisches Höchstpotential entfaltet.

Erst bei Temperaturen von 340° an konnte F. Haber¹⁾ unter Anwendung von Glas als Elektrolyten mit Elektroden aus Platin oder Gold die freie Energie des Knallgases vollständig in elektrische Energie verwandeln.

Uns interessierte zunächst die Feststellung, wie weit die von der elektrochemischen Forschung ermittelten Wirkungen der Wasserstoff- bzw. der Sauerstoff-Elektrode auf den Fall der räumlichen Berührung beider Gase an derselben Metalloberfläche, also auf die Kontaktkatalyse des Knallgases anwendbar sind. Sodann galt es, die Bedingungen zu finden, unter denen die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit möglichst großer Geschwindigkeit verläuft, um hieraus Anhaltspunkte zu gewinnen für die gasanalytische Bestimmung dieser Stoffe sowie für die günstigste Anordnung der Gaskette.

Wir fanden, daß die Sätze vom Oxydations- und Reduktionspotential hier grundlegende Bedeutung haben, indem das Wesen dieser Katalyse elektrochemischer Natur ist, wobei die Potentialdifferenz zwischen den neben einander entwickelten Sauerstoff- und Wasserstoff-Elektroden als treibende Kraft den Umsatz dieser beiden Stoffe bewirkt. Die bis jetzt erreichten Höchstgeschwindigkeiten belaufen sich bei ungefähr 15 qcm Kontaktfläche auf 70 ccm Gasumsatz in 10 Minuten, was für gasanalytische Bestimmungen ausreicht und sich mit einer sehr einfachen Vorrichtung ausführen läßt.

Allgemein ergab sich die Bedeutung des von uns²⁾ wiederholt betonten Satzes, daß man durch gleichzeitige Anwendung zweier Katalysatoren die Gesamtwirkung weit über die Summe der getrennten Einzelwirkungen hinaus steigern kann.

Zum Verständnis dieses Satzes sowie der folgenden Ergebnisse sei eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt, die zwar einleuchtend und sogar selbstverständlich scheinen mag, aber doch noch nicht Allgemeingut des chemischen Denkens geworden ist, dahin lautend, daß zur Beseitigung der Reaktionsträgheit eines aus meh-

¹⁾ Z. El. Ch. 12, 415 [1906]; Z. a. Ch. 51, 245 und 289 [1906].

²⁾ Siehe B. 48, 1593 [1915].

reren Stoffen bestehenden Systems es nicht genügt, nur einen derselben in aktive Form zu bringen, sondern daß alle Komponenten aus dem anfänglichen Trägheitszustand herausgefördert werden müssen.

Ein gutes Beispiel hierfür bietet das Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, wenn man nur den Sauerstoff aktiviert, indem man ihn in Ozon verwandelt. Das Ozon zeigt¹⁾ (bis zu 10 % im Sauerstoff angereichert) am glatten Platin in Säure von $\frac{1}{1}$ -normaler H-Konzentration ein Potential $e_h = +1.7$ Volt, also einen weit positiveren Wert als der nichtozonisierte Sauerstoff ($e_h = +1.14$ Volt). Dennoch bleibt die Wasserbildung zwischen ozonhaltigem Sauerstoff und Wasserstoff im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur aus. Erst das Hinzutreten eines zweiten aktivierenden Faktors, wie z. B. das ultraviolette Licht²⁾ einer Quecksilber-Quarzlampe, bringt die Reaktion $O_3 + H_2 = H_2O + O_2$ in Gang.

Auch gegen den mittels Osmiumtetroxyds³⁾ aktivierten Sauerstoff einer Cbloratlösung ist der gasförmige Wasserstoff indifferent, und erst durch Zufügen eines den Wasserstoff aktivierenden zweiten Stoffes, wie z. B. Palladium, wird die Wasserbildung erreicht.

Es muß demnach sowohl der Sauerstoff als auch der Wasserstoff aktiviert werden, um die Wasserbildung mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen zu lassen, und ausschlaggebend für die beobachtete Geschwindigkeit wird ein Produkt aus Sauerstoffwirkung \times Wasserstoffwirkung sein, das den größten Wert erlangt, wenn sowohl die Sauerstoffwirkung als auch die Wasserstoffwirkung durch geeignete Aktivierung auf ihre Höchstwerte gebracht worden sind.

Bei dem entgegengesetzt polaren Charakter der beiden Gase ist nicht zu erwarten, daß man dies mit ein und demselben Katalysator erreichen wird; man wird vielmehr neben dem spezifisch auf den Sauerstoff wirksamen Katalysator noch einen zweiten, davon verschiedenen anwenden müssen, der besonders den Wasserstoff aktiviert.

Im Widerspruch hiermit scheint das Grovesche Gaselement zu stehen, insofern als dieses für die Aktivierung der beiden Gase denselben Katalysator, nämlich je ein Platinblech verwendet. Es ist aber daran zu erinnern⁴⁾, daß diese Kombination keineswegs die günstigsten Bedingungen für die Knallgasanalyse bietet, da der Sauerstoff auch am platiniierten Platin nur unvollkommen katalysiert wird. Um das Grovesche Gaselement auf die größtmögliche Leistungsfähigkeit

¹⁾ Siehe Förster, Elektrochemie 1915, 171.

²⁾ Siehe F. Weigert und H. Böhm, Ph. Ch. 90, 189.

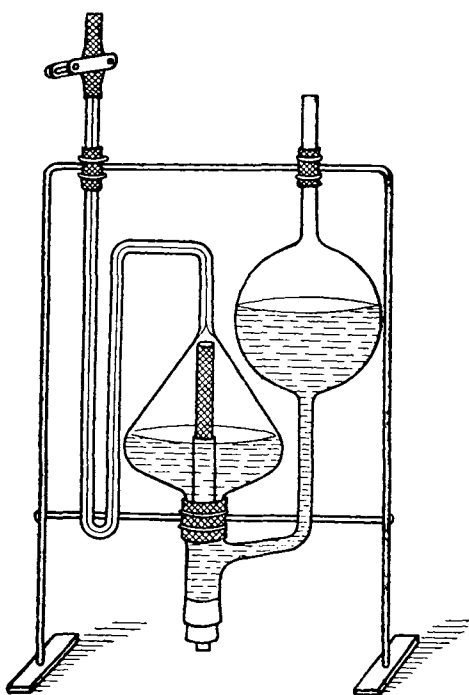
³⁾ K. A. Hofmann, B. 46, 1666 [1913] und 48, 1585 [1915].

⁴⁾ z. B. Förster, Elektrochemie S. 168 ff. [1915].

zu bringen, müßte man an Stelle des Platins einen neuen Katalysator verwenden, der schon bei gewöhnlicher Temperatur genügend rasch das volle Oxydationspotential des Sauerstoffes entfaltet.

Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen dienten poröse Tonröhren, am besten solche aus Marquardtscher Tonmasse, von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge, die durch Eintauchen in die betreffende Metallsalzlösung ge-



tränkt und dann durch Glühen in schwach reduzierender Flamme metallisiert wurden. Diese standen senkrecht in der Achse einer Hempel-Pipette, der man eine nach oben spitz zulaufende kegelförmige Gestalt gab, um die zu messenden anfänglichen Volumenverminderungen möglichst bei gleichbleibender Kontaktfläche zu erhalten. Denn in dem Maße, wie das Gas abnahm, mußte die Flüssigkeit in der Pipette steigen und damit die Oberfläche des wirkamen Kontaktes vermindern. Durch die nach unten zu verbreiterte Gestalt der Pipette vollzogen sich die anfänglichen Volumenabnahmen bei

großem Querschnitt und deshalb ohne beträchtliche Höhenabnahme des Kontaktes. Dies wird aus der beifolgenden Abbildung leicht ersichtlich sein. Die Oberfläche des nach Einfüllung von 100 ccm Gas aus der Flüssigkeit herausragenden Kontaktes betrug ungefähr 15 qcm und war bei allen hier in Vergleich gezogenen Bestimmungen fast gleich groß.

Die Geschwindigkeiten wurden bestimmt durch Übertreiben von 100 ccm Anfangsvolumen des Gasgemisches aus einer Hempel-Bürette in die Pipette und Messen des nach je 10 Minuten zurückgesaugten Gasrestes. Die Geschwindigkeit bezieht sich also auf die

Dauer von 10 Minuten langer Berührung mit dem Kontakt. Da die anfängliche Wirksamkeit des Kontaktes Schwankungen unterliegt, wurden die Messungen fünfmal wiederholt, dann der Gasrest bis zur vollkommenen Umsetzung über dem Kontakt gelassen und nach erneuter Füllung mit 100 ccm des Gases abermals von 10 zu 10 Minuten die Volumenverminderung abgelesen. Die Messungen beziehen sich demnach auf die Wirkung des von 10 zu 10 Minuten je 1 Minute lang erneut mit dem Elektrolyten bedeckten Kontaktes.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, verwendeten wir stets das gleiche Gasgemisch, aber nicht Knallglas selbst, weil dieses bei oxydischen Bedeckungen des Kontaktes bisweilen versagt, sondern ein Gemisch aus 24—25 Raumteilen Sauerstoff und 73—74 Raumteilen Wasserstoff, beide elektrolytisch entwickelt. Dieses Gas soll fortan als Normalgas bezeichnet werden. Von größtem Einfluß erwies sich die Reaktion der Flüssigkeit, d. h. ihr Gehalt an Hydroxyl- oder Wasserstoffionen, obwohl man bei nur oberflächlicher Berücksichtigung der elektrochemischen Tatsachen meinen könnte, daß die Beschaffenheit des Elektrolyten gleichgültig sei, da ja bekanntlich die treibende Energie, nämlich die elektromotorische Kraft des Knallgaselementes, in saurer und alkalischer Lösung von gleichem Betrage gefunden wurde.

Daß diese Gleichheit in unserem Falle nicht gilt, hat seinen Grund darin, daß wenigstens an blanken Metallflächen sich der Sauerstoff viel langsamer betätigt als der Wasserstoff. Hiernach wirkt zeitbestimmend die Geschwindigkeit, mit der sich das Oxydationspotential des anfänglich gasförmigen Sauerstoffs am Metall entwickelt, und diese hängt wie das Oxydationspotential selbst ganz wesentlich von der Reaktion des Elektrolyten ab.

Geringe Schwankungen der Temperatur um den Durchschnittswert von 20° sowie die Helligkeitsunterschiede von zerstreutem Tageslicht und künstlicher Beleuchtung hatten für unsere Messungen keinen beachtenswerten Einfluß.

I. Versuche mit Röhren, die mit den betreffenden Oxyden oder Metallen in der Glühhitze überzogen waren, ohne Anwendung eines zweiten Katalysators.

Das als Normalgas bezeichnete Gasgemisch enthält 25 ccm Sauerstoff und 75 ccm Wasserstoff.

Zunächst ergaben Vorversuche, daß innerhalb von 24 Stunden wahrnehmbare Katalyse nur eintrat bei den Metallen der Platingruppe, während sich Gold, Silber, Kupfer, Nickel, letztere auch in teilweise oxydiertem Zustande, sowie Uranoxyduloxyd und Mangandioxydhydrat in Bicarbonatlösung als wirkungslos erwiesen.

Da erfahrungsgemäß auch im Knallgaselement nur die Platinalmetalle brauchbare Wirkungen geben, so ist es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß die von uns untersuchte Katalyse elektrochemischer Natur sei. Im Folgenden beschränken wir uns auf die Metalle Platin, Palladium, Iridium.

1. Mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge als Elektrolyten.

Sowohl bei Platin als auch bei Palladium und bei Iridium war die Geschwindigkeit praktisch gleich Null. Immerhin zeigte sich ein geringer Unterschied, insofern als nach 72 Stunden die platinisierte Röhre 1 ccm, die palladinierte Röhre 20 ccm und die mit Iridium überzogene Röhre 6 ccm des Normalgases zu Wasser vereinigt hatten.

Diese minimale Geschwindigkeit wurde durch voraufgehende zweitägige Beladung des Kontaktes mit Sauerstoff für Palladium nicht, für Platin und Iridium nur um wenige Kubikzentimeter erhöht.

2. Mit 1.5-prozentiger Natriumbicarbonatlösung als Elektrolyten.

Hier zeigt sich schon ein bedeutendes Anwachsen der Geschwindigkeit, indem für Platin 0.3 ccm, für Palladium 9.6 ccm in je 10 Minuten katalysiert wurden. Bei wiederholten Versuchen nahm die Geschwindigkeit ab, und zwar so bedeutend, daß Palladium schließlich nur noch 0.3 ccm in 10 Minuten umsetzte.

Es schien hiernach die anfängliche Wirksamkeit des Kontaktes auf der Anwesenheit von Oxyd zu beruhen, um so mehr, als die frisch ausgeglühte Palladiumröhre bunte Anlauffarben zeigte. Doch ergab sich, daß schließlich, wenn bei fortgesetztem Gebrauch die Geschwindigkeit auf 0.3 gesunken ist, sie durch längere Sauerstoffbeladung¹⁾ nicht gebessert wird, wogegen eintägige Bedeckung mit Wasserstoff eine Steigerung auf 1.4 bewirkt.

Demnach bildet sich auf der Oberfläche des Palladiums und wohl ebenso des Platins²⁾ ein wenig reaktionsfähiger Überzug von Palladiumoxyd bzw. Platinoxid, der durch Wasserstoffbeladung langsam vermindert wird. Durch Ausglühen wird dieser Oxydbelag beseitigt, und die metallisierte Röhre erlangt damit ihre anfängliche Wirksamkeit wieder.

3. Mit 1-prozentiger Schwefelsäure als Elektrolyten.

Hier zeigt sich sowohl bei Platin als auch bei Palladium und Iridium eine ganz auffallende Steigerung der katalytischen Wirksamkeit. Bei der platinisierten Röhre wird sofort $G = 7.7$ ccm für 10 Minuten, bei der palladinierten Röhre $G = 14.5$, bei der mit Iridium überzogenen Röhre $G = 5.0$ ccm.

¹⁾ Hierbei werden 4.5 ccm Sauerstoff in 4 Tagen vom Palladiummetall der Röhre aufgenommen.

²⁾ Auf die Bildung einer solchen Oxydbedeckung führt man auch das allmähliche Sinken der elektromotorischen Kraft einer Platinsauerstoffelektrode zurück. cf. Förster, Elektrochemie, 1915, 170.

Wiederholt man die Bestimmungen mit dem Normalgas, das überschüssigen Wasserstoff enthält, so sinkt schließlich die anfängliche Geschwindigkeit bei Platin auf 2.2 ccm, bei Palladium auf 0.4 ccm, bei Iridium auf 1.0 ccm herab, steigt aber nach 30-stündiger Füllung der Pipette mit reinem Sauerstoff bei Platin auf 6, bei Palladium auf 14, bei Iridium auf 12. Es zeigt sich somit ein großer Einfluß der vorausgehenden Beladung des Kontaktes, indem dieser nach Wasserstoffsättigung seine Wirksamkeit stark vermindert, nach Sauerstoffsättigung aber bedeutend erhöht.

Wiederholt man diese Behandlung des Kontaktes, so steigert sich zunächst die Wirkung der Sauerstoffbeladung für Palladium, sie bleibt fast unverändert für das Iridium, nimmt aber für Platin immer mehr ab, so daß zuletzt nach je dreitägiger Sauerstoffbeladung für Pd $G = 18$, für Ir $G = 9$, für Pt $G = 3$ wird.

Nach je dreitägiger Wasserstoffbeladung ist schließlich für Pd $G = 1.2$, für Ir $G = 1.6$, für Pt $G = 1.8$.

Für Platin wird demnach die Geschwindigkeit zuletzt bei sehr geringen Dauerwerten fast unabhängig von der Vorausbeladung. Es stimmt dies mit den am Gaselement gemachten Beobachtungen insofern überein, als auch dort die anfängliche Wirksamkeit der Platin-elektrode mehr und mehr abnimmt und zuletzt sich einem gleichbleibenden Minimalwerte nähert.

Um nun den großen Unterschied zu verstehen, den sowohl die Reaktion des Elektrolyten als auch die Vorausbeladung ausmachen, muß man sich die aus der Elektrochemie¹⁾ bekannte Tatsache vergegenwärtigen, daß zwar das Reduktionspotential des Wasserstoffs an einem Platinmetall sich schnell und umkehrbar einstellt, daß dagegen eine Sauerstoffelektrode nur sehr langsam und unvollständig ihre nach dem vorhandenen Sauerstoffdruck mögliche elektromotorische Wirksamkeit erlangt.

Maßgebend für die von uns gemessenen Geschwindigkeiten, also zeitbestimmend, ist deshalb nicht die hier stets verhältnismäßig große Geschwindigkeit, mit welcher der Wasserstoff aktiviert wird, sondern diejenige, mit welcher der Sauerstoff zur Betätigung kommt.

Das Oxydationspotential des Sauerstoffs ist bekanntlich

$$E = \frac{+0.0002 T}{4} \log \frac{K_0[O_2]}{[OH']^4},$$

also in alkalischer Flüssigkeit viel geringer als in saurer. Damit hängt die Unwirksamkeit unserer Kontakte in alkalischer, die mäßige

¹⁾ Siehe Förster, Elektrochemie 1915, 157 ff.

Wirksamkeit in bicarbonatischer und die bedeutende Wirksamkeit in saurer Lösung zusammen.

Der Einfluß der Vorbeladung unserer Kontakte ist dahin zu erklären, daß die Einstellung des Sauerstoffpotentials viel zu langsam verläuft, als daß hierfür die nach Minuten zählende Zeit unserer Messungen ausreichte, sie muß durch stundenlange bis tagelange Vorbehandlung mit Sauerstoff bewirkt werden.

Man könnte nun meinen, daß während der Vorbehandlung so viel Sauerstoff vom Kontakt aufgenommen wird, daß diese Menge bei der nachfolgenden Bestimmung die Geschwindigkeit wesentlich beeinflusste. Dies ist aber nicht der Fall; denn die hier dienenden Kontakte nahmen nach längerer Berührung mit dem, überschüssigen Wasserstoff enthaltenden Normalgas bei 30-stündiger Beladung mit Sauerstoff nur auf: Platin = 7.0 ccm, Palladium = 4.3 ccm, Iridium = 4.6 ccm Sauerstoff. Da bei der umgekehrten Behandlung, nämlich bei der Beladung mit Wasserstoff nach vorausgegangener Sauerstoffsättigung vom Wasserstoff Mengen aufgenommen werden, die den eben angegebenen Sauerstoffmengen nahezu äquivalent sind, diene offenbar dieser Sauerstoff im wesentlichen nur dazu, den vorher vom Kontakt aufgenommenen Wasserstoff zu beseitigen, und es bleibt nach der Sauerstoffbeladung viel weniger freier Sauerstoff am Kontakt verfügbar, als den obenstehenden Zahlen entspricht.

Aber selbst wenn am Platin 7.0 ccm, am Palladium 4.3 ccm und am Iridium 4.6 ccm Sauerstoff haften würden, könnte diese Menge nicht genügen, um soviel von dem Gasgemisch zu oxydieren, als tatsächlich nach Sauerstoffbeladung an den Kontakten verschwindet. Für je aufeinander folgende 10 Minuten werden am Platin katalysiert 6.3, 5.5, 5.4, 5.2 ccm Normalgas, am Palladium 13.6, 8.8, 8.0, 6.0 ccm, am Iridium 12.4, 10.6, 9.4, 8.3 ccm; es müssen demnach die von der Sauerstoffbeladung allenfalls noch haften gebliebenen Sauerstoffmengen in den ersten 10 Minuten verbraucht worden sein, und in den folgenden 10 Minuten muß bereits der Sauerstoff des Gasgemisches wirken.

Vergleicht man hiermit die in je 10 aufeinander folgenden Minuten erzielten geringen Geschwindigkeiten nach vorausgegangener Wasserstoffbeladung: Platin 4.0, 3.4, 3.4, 3.2, Palladium 0.4, 1.2, 1.2, Iridium 1.0, 1.6, 2.0, 1.9, so erkennt man, daß durch die Sauerstoffbeladung insbesondere der Palladium- und Iridium-Kontakt, in geringerem Maße auch der Platin-Kontakt eine viel größere Fähigkeit erlangt haben, das Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch zu katalysieren, als sie nach Wasserstoffbeladung besitzen.

Eine Auflockerung und dadurch bewirkte Verbesserung der Kontaktfläche kommt nicht in Betracht, weil, wie oben schon mitgeteilt, die Röhren direkt nach dem Ausglühen gut wirksam sind, und die Platinröhre bei wiederholtem Gebrauch trotz Sauerstoffbeladung stetig an Wirksamkeit verliert. Man muß vielmehr annehmen, daß durch die längere Zeit währende Sauerstoffbeladung die metallische Oberfläche sich auf eine gute Sauerstoffaktivierung einstellt und zwar ohne beträchtliche Oxydbildung, daß sie also zur wirksamen Sauerstoffelektrode wird und diesen Zustand noch längere Zeit beibehält, nachdem sie mit dem überschüssigen Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch bedeckt worden ist.

Hiernach könnte es scheinen, als sei für die Katalyse nur die Entwicklung des Sauerstoffpotentials maßgebend, so daß sich die Wasserbildung zwischen dem als Sauerstoffelektrode wirkenden Metall-Sauerstoff und dem nicht aktivierten, sondern lediglich adsorbierten Wasserstoff abspielen könnte. Dies würde einen Widerspruch mit unserem in der Einleitung aufgestellten Satz bedeuten, nach welchem zur Wasserbildung nicht nur der Sauerstoff, sondern auch der Wasserstoff aktiviert werden muß.

Wenn man aber am Palladiumkontakt statt des bisher gebrauchten Normalgemisches mit 25 % Sauerstoff und 75 % Wasserstoff das reine elektrolytisch entwickelte Knallgas von 33.3 % Sauerstoff und 66.6 % Wasserstoff anwendet, so zeigt dieses nur die halbe Reaktionsgeschwindigkeit.

Da nun Knallgas unter sonst gleichen Bedingungen, wie z. B. im homogenen Reaktionsraum, nach dem Massenwirkungsgesetz $G = K[O_2][H_2]^2$ die größte Umsetzungsgeschwindigkeit unter allen möglichen Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen besitzen muß, kann das eben bemerkte entgegengesetzte Verhalten nur darauf beruhen, daß der auf die größtmögliche Sauerstoffaktivierung eingestellte Palladiumkontakt für das Knallgas weniger empfänglich ist als für das überschüssigen Wasserstoff enthaltende Gemisch. Der überschüssige Wasserstoff des letzteren wirkt also verbessernd auf den mit Sauerstoff beladenen Kontakt, und da dieser, wie vorhin festgestellt wurde, hinsichtlich der Sauerstoffaktivierung schon seine größte Leistungsfähigkeit erlangt hat, kann diese Verbesserung sich nur auf den Wasserstoff beziehen.

Es müssen also für die größtmögliche Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur für den Sauerstoff, sondern auch für den Wasserstoff einzeln die günstigsten Bedingungen geschaffen werden.

Ein allerdings wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten des Sauerstoffs und dem des Wasserstoffs liegt nur darin, daß für

ersteren die Einstellung des Kontaktes auf die größte Wirksamkeit viel langsamer erfolgt als für letzteren. Während der Sauerstoff hierfür Tage beansprucht, genügen für den Wasserstoff schon wenige Minuten.

Nach dem gesamten Vorausgehenden hat man sich den Hergang der Wasserstoff-Sauerstoff-Katalyse folgenderweise vorzustellen.

Die von uns durch Aufbrennen des Palladiums auf porösem Ton hergestellte Oberfläche ist naturmäßig ungleichartig, und sie wird deshalb während der Sauerstoffbeladung nicht gleichmäßig in eine Sauerstoffelektrode umgewandelt. An den als Sauerstoffelektroden wirkenden Stellen und an dem primären Palladiumoxyd, das wahrscheinlich¹⁾ die elektromotorisch wirksame Aktivierung des anfangs molekularen trägen Sauerstoffs vermittelt, wird, wie später gezeigt werden soll, der adsorbierte molekulare Wasserstoff nur mit untergeordneter Geschwindigkeit oxydiert. Er bedarf zur bestmöglichen Wasserbildungsgeschwindigkeit freier, nicht als Sauerstoff- bzw. Oxydelektroden eingerichteter Metallflächen, an denen er gelöst und aktiviert werden kann, um von diesen aus mit den anderen als Sauerstoffelektroden dienenden Teilen der Oberfläche wie ein Grove'sches Gas-Element Wasser zu bilden.

Da nun das Palladium infolge seiner beträchtlichen Affinität zum Sauerstoff in weitgehendem Maße mit oxydischen, den Sauerstoff aktivierenden Stellen bedeckt wird, bleiben verhältnismäßig nur geringe Teile der Oberfläche für die Wasserstoffaktivierung verfügbar. Tritt reines Knallgas zu dieser für den Sauerstoff bestaktivierten Oberfläche, so wird es mit einer Geschwindigkeit, die der zur Wasserstoffaktivierung geeigneten Oberfläche entspricht, in Wasser umgesetzt. Diese Oberfläche ändert sich nicht, so lange reines Knallgas darauf wirkt. In der Tat wird auch, wie besondere Versuche ergaben, die Geschwindigkeit der Knallgaskatalyse selbst bei oftmals wiederholten Versuchen nur wenig verändert. Der Wasserstoff wird in dem Maße, wie er aktiviert wird, zu Wasser oxydiert, und der hierfür von den als Sauerstoffelektroden wirkenden Teilen entnommene Sauerstoff wird in äquivalentem Verhältnis aus dem Knallgas nachgeliefert. Ein Grund zur Veränderung der Oberfläche ist nicht vorhanden, so lange Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Gasraum in äquivalentem Verhältnis geboten werden.

Dies ändert sich aber, wenn das Gas überschüssigen Wasserstoff enthält, wie es bei unserem Normalgas mit 25 % Sauerstoff und 75 % Wasserstoff der Fall ist. Alsdann werden durch die Wir-

¹⁾ Förster, Elektrochemie 1915, 164ff.

kung des überschüssigen Wasserstoffs die wasserstoffaktivierenden Stellen ausgebreitet oder vermehrt, und da anfangs diese Stellen nicht ausreichen, um die größtmögliche Geschwindigkeit zu erwirken, muß ihre Vergrößerung oder Vermehrung die Geschwindigkeit der Katalyse steigern. Damit stimmt die oben mitgeteilte Tatsache, daß Knallgas am sauerstoffbeladenen Palladiumkontakt bedeutend langsamer umgesetzt wird als unser Normalgas.

Bei Platin und besonders bei Iridium liegen die Verhältnisse ganz anders als beim Palladium, weil diese Metalle eine viel geringere Affinität zum Sauerstoff besitzen als das Palladium. Beim Platin und beim Iridium wird bei mehrtägiger Sauerstoffbeladung ein weit geringerer Teil der auch hier ungleichartigen Oberfläche in sauerstoffaktivierende Oxyd-Elemente¹⁾ umgewandelt werden als beim Palladium. Es bleiben noch ausreichende Stellen übrig, an denen die Wasserstoffaktivierung bewirkt werden kann. Hier wird dem Massenwirkungsgesetz entsprechend die größte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zusammensetzung des reinen Knallgases liegen.

In der Tat ergaben die Versuche an einem platinieren Rohr nach Sauerstoffbeladung für das Normalgas mit 25% Sauerstoff $G=3.7$, für Knallgas mit 33.3% Sauerstoff $G=4.6$, an einem mit Iridium überzogenen Rohr für Normalgas $G=15.6$, für Knallgas $G=24$.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, daß der Vergleich von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen wechselnder Zusammensetzung einen Einblick gewährt in den Mechanismus der Katalyse an den metallisierten Flächen. Besonders merkwürdige Ergebnisse wurden erhalten bei Gemischen, die neben Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff enthielten.

Über diese noch im Gange befindlichen Versuche wird in einer später folgenden Abhandlung besonders berichtet werden.

II. Versuche mit fein verteiltem Palladium.

Die im Vorausgehenden beschriebenen Versuche brachten den Nachweis, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Sauerstoffkatalyse bei gegebener Metallfläche abhängt von der Reaktion des Elektrolyten, von der spezifischen Fähigkeit des Metalles, den Zustand einer Sauerstoffelektrode bzw. einer Wasserstoffelektrode anzunehmen, und von der Vorausbeladung mit einem der beiden Gase.

Es ist selbstverständlich, daß mit der Ausbreitung der Oberfläche die Geschwindigkeit wachsen muß, und in diesem Sinne ist es nicht

¹⁾ Förster, Elektrochemie, loc. cit.

angängig¹⁾, unsere früheren²⁾ Ergebnisse mit denen von Paal zu vergleichen, der die Metalle in kolloidaler Form verwendete.

Um nun eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, reduzierten wir 2 ccm einer einprozentigen Palladiumchlorürlösung vermischt mit einer Lösung von 5 g NaHCO_3 in 200 ccm Wasser durch gasförmigen Wasserstoff in einer mit Glasseherben gefüllten Hempel-Pipette.

Wir vermieden absichtlich die Verwendung von kolloidalem Palladium, weil sich vorhin gezeigt hatte, daß die Vorgeschichte des Katalysators eine große Rolle spielt für seine Wirksamkeit. Auf dem eben angegebenen Wege kamen wir möglichst nahe heran an die Bedingungen, wie sie bei unseren vorigen Versuchen mit glühend metallisierten Röhren gegeben waren.

Obwohl eine Natriumbicarbonatlösung die Katalyse weit weniger gut vermittelt als eine verdünnte Säure (siehe den vorigen Abschnitt), mußten wir uns doch hierauf beschränken, weil feinst verteiltes Palladium in Gegenwart von Sauerstoff durch Säuren aufgelöst wird.

Die Verteilung des Katalysators zwischen Glasseherben war erforderlich, um ein Herabsinken des Metallschlammes unter die Flüssigkeit möglichst zu verhindern.

Die von zehn zu zehn Minuten gemessenen Geschwindigkeiten entsprachen bei 100 ccm Anfangsvolumen des Normalgases nach Sauerstoffvorbeladung $G=53.8, 19.0, 6.4, 1.0$, das heißt nach 40 Minuten war die Katalyse fast beendet. Vergleicht man diese Geschwindigkeiten mit den an einer palladinierten Röhre in Bikarbonatlösung erzielten: $G=8.6, 9.6, 7.5$ anfangs nach dem Ausglühen der Röhre und $G=0.5, 0.3, 0.3, 0.3$ später nach längerem Gebrauch der Röhre, so ergibt sich der Einfluß, den die Oberflächenvergrößerung ausübt, ohne weiteres.

Während die mit geglühtem Palladium bedeckte Röhre in Bicarbonatlösung nach öfterem Gebrauch ihre Wirksamkeit fast verliert, bleibt das feinschlammige Palladium auch nach oftmaliger Wiederholung des Versuches unverändert wirksam. Es rührt dies wohl daher (siehe weiter oben), daß auf der zusammenhängenden Palladiumoberfläche eine festhaftende, wenig reaktionsfähige Haut von Palladiumoxyd sich ansetzt, während an dem lockeren Palladiumschlamm eine solche nicht zustande kommen kann.

¹⁾ cf. C. Paal, B. 49, 560 [1916]; siehe auch C. Paal und A. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin, J. pr. [2] 93, 106, und Ernst, Ph. Ch. 37, 448.

²⁾ B. 48, 1535 [1915].

Sauerstoffbeladung wirkt deshalb bei der zusammenhängenden Palladiumoberfläche in Gegenwart von Bikarbonatlösung vermindern, Wasserstoffbeladung merklich fördernd auf die nachfolgende Katalyse (siehe weiter oben). Dagegen macht sich dieser Einfluß bei dem Palladiumschlamm im umgekehrten Sinne geltend entsprechend dem früher über die Sauerstoffaktivierung Gesagten. Nach Wasserstoffbeladung wurde gefunden: $G = 28.6 / 16.2, 9.4, 5.4$, also eine Verminderung der Geschwindigkeit auf ungefähr die Hälfte des Wertes wie er nach der Sauerstoffbeladung sich zeigt.

Daß hier der Einfluß der Sauerstoffbeladung verhältnismäßig geringer ist, als bei der in der Gluthitze mit Palladium überzogenen Röhre in saurem Elektrolyten, kommt davon her, daß das fein verteilte Palladium naturgemäß reaktionsfähiger ist, als das geglühte Metall und demgemäß schneller das wirksame Sauerstoffpotential annimmt.

Setzt man dem fein verteilten Palladium noch Iridium zu, indem man in die Pipette 1 ccm einer 2-prozentigen Iridiumlösung gibt und durch längere Beladung mit Wasserstoff diese reduziert, so verschwindet der Einfluß der Vorbeladung mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff nahezu, während die Geschwindigkeit einen Mittelwert von $G = 40$ annimmt. Dann aktiviert also der Kontakt auch den Sauerstoff während der Bestimmung innerhalb weniger Minuten.

Knallgas wird von diesem gemischten Kontakt bedeutend schneller katalysiert $G = 63$ als das Normalgas mit 25% Sauerstoff, wie es ja auch das Massenwirkungsgesetz verlangt für den Fall, daß sowohl der Sauerstoff als auch der Wasserstoff genügend schnell aktiviert werden.

III. Versuche mit mehreren gleichzeitig anwesenden Katalysatoren.

Nach den Ergebnissen von Abschnitt I wird am feuchten Kontakt die Katalyse betrieben von der elektromotorischen Kraft der an der Oberfläche entwickelten Sauerstoff-Wasserstoff-Ketten. Würden die hierzu gehörigen Sauerstoff- und Wasserstoffpole ihre den Gaskonzentrationen entsprechenden Höchstpotentiale erlangen und beibehalten, so müßte bei der außerordentlich geringen Entfernung zwischen den einzelnen Polen der Umsatz mit sehr großer¹⁾ Geschwindigkeit verlaufen und zudem nach einem für das Knallgaselement geltenden Satz unabhängig von der Natur des Elektrolyten sein, weil saure Reaktion das Sauerstoffpotential erhöht und das Wasserstoff-

¹⁾ Hiervon kann man sich schon im Hinblick auf die Geschwindigkeit, mit der fein verteiltes Palladium nach dem Vorhergehenden wirkt, überzeugen.

potential erniedrigt, alkalische Reaktion das Sauerstoffpotential erniedrigt und das Wasserstoffpotential erhöht, also der an der einzelnen Elektrode jeweils günstige Einfluß durch den ungünstigen Einfluß an der entgegengesetzten Elektrode wieder ausgeglichen wird.

Die Höchstpotentiale können aber nur dann erhalten bleiben, wenn entsprechend dem Umsatz von Sauerstoff und Wasserstoff diese Stoffe aus dem Gasraume sofort wieder an den einzelnen Elektroden aufgenommen und aktiviert werden. Diese Bedingung für die Entfaltung und Erhaltung der Höchstgeschwindigkeit ist aber nach der am Knallgaselement gemachten vielseitigen Erfahrung bei dem Sauerstoff viel unvollkommener zu verwirklichen als bei dem Wasserstoff.

Zeitverbrauchend und damit zeitbestimmend sind demnach in erster Linie die bei der elektromotorischen Aktivierung des Sauerstoffs sich abspielenden Vorgänge. Daher rührt der Einfluß der voraufgehenden Sauerstoffbeladung und der Reaktion des Elektrolyten, worauf wir schon des öfteren aufmerksam machten.

In zweiter Linie und meist weniger auffällig machen sich die entsprechenden Verhältnisse bei der elektromotorischen Aktivierung des Wasserstoffs geltend; doch müssen, wie die Verzögerung der Katalyse von reinem Knallgas gegenüber dem Normalgas gezeigt hat, auch für den Wasserstoff die günstigsten Bedingungen ausgesucht werden, um die elektromotorische Kraft des ganzen Systems und damit die Geschwindigkeit der Katalyse auf das Höchstmaß zu bringen.

Dies ist an einer Metallfläche nicht möglich, weil Wasserstoff und Sauerstoff so verschiedenartige Elemente sind, daß ein und dasselbe Metall im selben Zustande nicht beiden in bester Weise entsprechen kann. Es ist deshalb zu erwarten, daß man die größten Geschwindigkeiten erreichen wird, wenn man den für Sauerstoff besten Aktivator kombiniert mit dem für Wasserstoff geeignetsten.

Diesem Ziele sind wir nahe gekommen durch die folgende Zusammenstellung.

Eine durch Eintauchen in Palladiumchlorürlösung und Glühen mit Palladium überzogene Marquardtsche Röhre wurde mit einer Lösung von 5 g Natriumbicarbonat in 300 ccm Wasser bedeckt und durch die Capillare der Pipette mit 2 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorürlösung versetzt. Durch Sättigen mit Wasserstoff wurde letztere reduziert und so fein verteiltes Palladium möglichst auf dem Metall der Röhre niedergeschlagen. Hier sind also zwei nach dem Vorausgehenden verschieden wirkende Katalysatoren, nämlich zusammenhängendes, geglühtes Palladium und lockeres, voluminöses Palladium kombiniert.

Die Wirkung ist überraschend gut; denn bei 100 ccm Anfangsvolumen von dem Normalgas werden in je 10 aufeinander folgenden Minuten katalysiert:

Nach Sauerstoffbeladung: 66.9, 6.4, 3.6, 2.0, so daß nach 40 Min. der gesamte Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff vereinigt hatte.

Nach Wasserstoffbeladung: 33.0, 19.6, 10.6, 6.4.

Eine Röhre ohne metallische Oberfläche gibt bei derselben Menge Palladiumchlorür und denselben sonstigen Bedingungen nur die Geschwindigkeiten:

Nach Sauerstoffbeladung: 4.2, 3.8, 3.8, 3.8.

Nach Wasserstoffbeladung: 2.6, 2.8, 3.0.

Auch das Aufbringen viel größerer Mengen von lockerem Palladium auf der nicht metallisierten Röhre, wie man es durch Eintauchen in Palladiumchlorürlösung, Trocknen bei 90° und darauf folgende Behandlung mit Wasserstoff in der mit Natriumbicarbonatlösung gefüllten Pipette erreicht, gibt nach Sauerstoffbeladung nur Geschwindigkeiten von 17—18, nach Wasserstoffbeladung solche von 10 ccm in 10 Minuten.

Ist die Röhre zwar mit metallischem, geglühtem Palladium bedeckt aber ohne die Gegenwart von fein verteiltem, reduziertem Palladium in derselben Pipette mit Bicarbonatlösung tätig, so sind die Geschwindigkeiten bei wiederholtem Gebrauch:

Nach Sauerstoffbeladung: 0.5, 0.3, 0.3.

Die Vereinigung zweier, in Gegenwart von Bicarbonatlösung an sich nur langsam auf Knallgasgemische wirkenden Katalysatoren, nämlich metallisch geglühtes und lockeres reduziertes Palladium in der eben beschriebenen Anordnung, liefert, wie ersichtlich ist, eine Gesamtwirkung, die weit über das Produkt der Einzelwirkungen hinausgeht.

Sie übertrifft sogar die von lockerem schlammigem Palladium bei noch viel größerer Ausbreitung (auf Glasscherben siehe weiter oben) allein hervorgebrachte Wirkung.

Nach dem früher Gesagten ist dies wohl erklärlich:

Das fein verteilte schlammige Palladium ist imstande, den Sauerstoff schnell zu aktivieren. Dies folgt aus dem oben ersichtlichen, vergleichsweise¹⁾ mäßigen Einfluß, den vorhergehende Sauerstoffbeladung ausübt. In dem Maße aber, wie es sich, wahrscheinlich unter Oxydbildung, auf die Sauerstoffaktivierung einstellt, wird es weniger fähig zur Wasserstoffaktivierung. Diese übernimmt in unserer Kom-

¹⁾ Gegenüber dem Einfluß, den die Sauerstoffbeladung auf Palladium in saurer Flüssigkeit ausübt.

bination die mit dem Palladiumschlamm in Berührung stehende metallisch palladinierte Röhre.

Dadurch wird in dem die Geschwindigkeit hervorbringenden Produkt: Sauerstoffwirkung \times Wasserstoffwirkung jedem der beiden Faktoren ein angemessener Wert erteilt, so daß das Produkt sich einem oberen Grenzwert nähert.

Wird einer der Faktoren sehr klein, so kann der andere doch nicht über einen begrenzten Wert hinaus wachsen, und deshalb wird das Produkt kleiner und kann sich dem Nullwert nähern, wenn einer der Faktoren verschwindend klein wird.

Daß durch einseitige Förderung des einen Faktors, z. B. der Sauerstoffwirkung, die Reaktionsgeschwindigkeit geschädigt wird, zeigt die früher¹⁾ beschriebene Kombination mit platinieren Röhren und 0.05 g Palladiumchlorür, 0.02 g Osmiumtetroxyd, 5 g Natriumbicarbonat auf 250 ccm Wasser, in der trotz der mehr als doppelt so großen Menge Palladium höchstens Geschwindigkeiten von 11.5 ccm in 10 Minuten erreicht wurden.

Hier tritt durch die oxydationsbeschleunigende Wirkung des Osmiumoxydes die Aktivierung des Sauerstoffs zuungunsten der Aktivierung des Wasserstoffs ganz einseitig in den Vordergrund. Das unter der oxydierenden Wirkung des Osmiumtetroxydes gebildete Palladiumoxyd bedeckt den wohl auch oxydierten Platinkontakt, und für den Wasserstoff bleibt zu wenig für seine Aktivierung geeignete Oberfläche mehr übrig. Deshalb wirkt hier auch vorausgehende Wasserstoffbeladung beschleunigend, vorausgehende Sauerstoffbeladung aber verzögernd auf die nachfolgende Katalyse.

Andere Kombinationen von lockerem, durch Wasserstoff reduziertem Palladium mit geglühten Metallen in Gegenwart von Natriumbicarbonatlösung stehen an Wirksamkeit hinter der vorhin beschriebenen: Palladium locker — Palladium geglüht, bedeutend zurück. So liefert z. B. Palladium locker — Platin geglüht als anfängliche Höchstwerte $G = 27.4, 17.4, 12.2, 7.8$ — nach Wasserstoffbeladung, die bei längerem Gebrauch dieses Kontaktes auf $G = 1.6, 3.0, 3.0$ herabsinken und $G = 17.9, 13.2, 11.0, 8.6$ — nach Sauerstoffbeladung, die später auf $G = 7.0, 5.8, 4.8, 4.6$ abnehmen.

Nach dem Sinne, in dem Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbeladung wirken, überwiegt hier anfangs die Fähigkeit, den Sauerstoff zu akti-

¹⁾ B. 48, 1591 [1915]. Damals war die Bedeutung der einzelnen Faktoren noch nicht erkannt. Zu berichtigen ist hier eine sinnstörende Ausdrucksweise: es soll nämlich statt »wie es im allgemeinen auch das Massenwirkungsgesetz verlangt« heißen: »als es im allgemeinen das Massenwirkungsgesetz verlangt.«

vieren, später nimmt diese so sehr ab, daß man dem Mangel durch Sauerstoffbeladung abhelfen muß. Es hängt dies damit zusammen, daß erfahrungsgemäß an frisch ausgeglühtem Platin der Sauerstoff viel wirksamer ist als an gebrauchtem. Hat die plattinierte Röhre ihre sauerstoffaktivierende Wirkung größtenteils eingebüßt, so bessert erneuter Zusatz von Palladiumchlorür, also schließlich von lockerem Palladium, die Gesamtwirkung nicht mehr wesentlich.

Die Kombination: Palladium locker — Gold-Palladium-Legierung gegläht ist anfangs weniger wirksam als die vorausgehende und gibt $G = 20.7, 15.9, 11.2, 7.4$ — nach Wasserstoffbeladung, die später auf $0.8, 2.0, 3.8, 5.0, 5.8, 5.8$ herabsinkt, wobei das von 10 zu 10 Minuten beobachtete Ansteigen zeigt, daß der öfters gebrauchte Kontakt in dieser Zeit den Sauerstoff zunehmend schneller aktiviert.

Nach Sauerstoffbeladung bleibt $G = 11.8, 10.6, 9.8, 8.4$ für eine lange Reihe von Bestimmungen merklich konstant.

Hier wie in allen bisher untersuchten Fällen betragen die bei mehrtägiger Beladung mit reinem Wasserstoff oder Sauerstoff aufgenommenen Mengen dieser Stoffe nur $7-8$ ccm, sind also zu gering, als daß man annehmen dürfte, die Katalyse beschränke sich auf die Reaktion zwischen dem schon vorher aufgenommenen Sauerstoff bzw. Wasserstoff mit dem Wasserstoff bzw. Sauerstoff des Gasmischs. Es wird vielmehr, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, durch die der Bestimmung vorausgehende Beladung mit dem Einzelgas die Fähigkeit des Kontaktes, dieses Gas während der Bestimmung zu aktivieren, gehoben.

Wenn man in diesen Kombinationen das in der Pipette durch den Wasserstoff aus dem Palladiumchlorür-Bicarbonatprodukt reduzierte Palladium ersetzt durch das aus Palladiumchlorür mittels Ameisensäure erhaltene Pulver, so sind die Wirkungen weit geringer, auch wenn man dafür sorgt, daß dieses Pulver möglichst vollständig an der metallisierten Röhre haften bleibt, z. B. in der Weise verfährt, daß die metallisierte Röhre mit Palladiumchlorürlösung getränkt, bei 100° getrocknet und dann mit Ameisensäure bei 100° reduziert wird.

Diese viel geringere Leistungsfähigkeit des mittels Ameisensäure reduzierten Palladiumpulvers gegenüber dem in der Bicarbonatlösung durch Wasserstoff reduzierten Palladiumschlamm ist insofern sehr störend, als dadurch die Verwendung der Kombinationen Palladium locker — Metall gegläht in der sonst wohl günstiger wirkenden sauren Lösung (siehe weiter am Anfang des experimentellen Teiles) ausgeschlossen wird. Denn der mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur reduzierte Palladiumschlamm verträgt zum Unterschied von

dem bei 100° mittels Ameisensäure reduzierten Palladiumpulver eine einigermaßen saure Reaktion des Elektrolyten gar nicht, weil er durch den Sauerstoff des Gasgemisches zu löslichem Salz oxydiert und dadurch dem Kontakt entzogen wird. So konnten wir durch Zusatz von Palladiumchlorür zu der in 1-prozentiger schwefelsaurer Lösung stehenden platinieren bzw. palladinierten Röhre oder durch Tränken einer solchen Röhre mit Palladiumchlorürlösung und Reduktion mittels Ameisensäure bei 100° keine nennswerten Verbesserungen erreichen.

Sehr gute Erfolge erzielten wir aber durch Zusatz von Platinchloridlösung zu den in saurer Lösung stehenden, gegläht metallischen Kontakten nach Sättigung mit Wasserstoff, wodurch das Platin als feiner Niederschlag auf dem Kontakt abgeschieden wurde.

So stieg z. B. die Geschwindigkeit von Palladium gegläht in 1-prozentiger Schwefelsäure durch diesen Zusatz von lockerem Platin von 20.8 ccm in 10 Minuten auf 43.7 nach Sauerstoffbeladung und von 3.5 auf 25.0 nach Wasserstoffbeladung, und dieses System bleibt anscheinend unbegrenzt lange wirksam.

Auch ein Zusatz von lockerem Iridium erwies sich unter solchen Bedingungen als dauernd sehr wirksam wohl deshalb, weil das Iridium ebenso wie das Platin auch im fein verteilten Zustande gegen Sauerstoff und Säure viel beständiger ist als das Palladium.

Aus diesem Grunde eignen sich diese Systeme besonders gut zu vergleichenden Messungen, und wir werden im Zusammenhang mit den Versuchen über den Einfluß der Sauerstoff-Wasserstoff-Konzentration an anderer Stelle darauf zurückkommen.

IV. Versuche mit den Platinmetall-Katalysatoren in Gegenwart von Sauerstoff übertragenden Stoffen.

Der nabeliegende Gedanke, man könne die bisher nur aus Platinmetallen bestehenden Kontakte durch Zusatz von leicht oxydierbaren und leicht reduzierbaren Oxyden oder Salzen wirksamer machen, hat sich im allgemeinen als irrig erwiesen.

Allerdings kann man die Kombination Palladium locker — Platin gegläht in Bicarbonatflüssigkeit von ihrem Höchstwerte $G = 27.4$ (nach Wasserstoffbeladung) auf $G = 41$ steigern, wenn man 1 g Natriumvanadat zur Lösung gibt. Nach Sauerstoffbeladung zeigt diese Pipette $G = 20$, und das Maximum der Geschwindigkeit liegt bei der Zusammensetzung des Knallgases.

Während der Wasserstoffbeladung färbt sich die Flüssigkeit grün, und es werden 15.7 ccm H_2 aufgenommen; während der Sauerstoffbeladung wird die Flüssigkeit entfärbt und die äquivalente Menge

Sauerstoff = 7.9 ccm verbraucht — ein Zeichen dafür, daß das Vanadinat in umkehrbarer Weise reduziert und oxydiert wird.

Aus dem verzögernden Einfluß der Sauerstoffbeladung und dem fördernden Einfluß der Wasserstoffbeladung ist zu schließen, daß der Sauerstoff während der Bestimmung selbst genügend rasch aktiviert wird, nicht aber der Wasserstoff. Bei fortgesetztem Gebrauch nimmt die Wirksamkeit entschieden ab, so daß der Zusatz des Oxydationsvermittlers, nämlich des Vanadates, keinen beträchtlichen Vorteil erkennen läßt.

Bei der bis jetzt am besten wirksamen Kombination Palladium locker — Palladium gegläht in Bicarbonatlösung sinkt die Höchstgeschwindigkeit von 67 ccm nach Sauerstoffbeladung auf 18.7 ccm, wogegen die Höchstgeschwindigkeit von 33 ccm nach Wasserstoffbeladung auf 39.3 ccm steigt, wenn man 1 g NaVO_3 zusetzt.

Also wirkt das Vanadinat auch hier in dem Sinne, daß es die Wirkung des Sauerstoffes beschleunigt, aber die des Wasserstoffes verzögert, indem das niedere grüne Oxyd viel schneller oxydiert wird, als das Vanadinat reduziert wird.

Bei längerem Gebrauch wird die mit Vanadinat versetzte Pipette im Gegensatz zu der diesen Zusatz nicht enthaltenden wenig wirksam und bei einer Geschwindigkeit von 10 ccm fast unempfindlich gegen den Einfluß der Vorbeladung.

Bei Bedeckung der Kontakte mit 1-prozentiger Schwefelsäure wirken Zusätze von 0.01 g OsO_3 oder 0.5 g Vanadinat, sowie beide zusammen nicht merklich auf die Geschwindigkeit der Katalyse, so daß allgemein kaum eine Aussicht dafür vorhanden ist, man könne durch Sauerstoffüberträger die Kontakte in ihrer Wirksamkeit steigern.

Dieses negative Ergebnis ist nach den Lehren der Elektrochemie wohl zu erwarten und bestätigt unsere Annahme, daß die Sauerstoff-Wasserstoff-Katalyse, wie wir sie hier beschrieben haben, im wesentlichen ein elektrochemischer Vorgang nach Art des Knallgas-elementes ist.

Denn wenn diese Katalyse vom Oxydationspotential des Sauerstoffes einerseits und vom Reduktionspotential des Wasserstoffes andererseits abhängt, so müssen Zusätze von leicht oxydierbaren bzw. leicht reduzierbaren Stoffen diese Potentiale und damit die treibende Kraft des Kontaktes herabsetzen, weil bekanntlich bei der Oxydation bzw. Reduktion des Zusatzes die freie Energie abnimmt.

Allerdings läßt sich diese Schädigung der Katalyse wenigstens teilweise ausgleichen durch den rein chemischen Vorgang der Reduktion des Sauerstoffes von seiten des niederen Oxydes und der Oxydation

des Wasserstoffes von seiten des höheren Oxydes, die aus dem Zusatz stammen. Aber diese chemische Katalyse ist hinsichtlich der Wasserstoffoxydation für sich allein unwirksam, da Vanadinat oder Osmiumtetroxyd ohne metallischen Kontakt weder in saurer noch in bicarbonat-neutraler Reaktion Knallgasgemische mit merklicher Geschwindigkeit umsetzen können; sie bedarf des Oxydations- oder des Reduktionspotentials von Sauerstoff bzw. Wasserstoff am metallischen Kontakt, damit das betreffende wirksame niedere oder höhere Oxyd wieder hergestellt wird. Mit andern Worten muß hier der an sich rein chemische Vorgang der Sauerstoffübertragung doch durch das Oxydations- oder Reduktionspotential des metallischen Kontaktes betrieben werden, und diese Potentiale sind das eigentlich Wirksame bei solchen Katalysen.

Die Geschwindigkeit des Sauerstoff-Wasserstoff-Umsatzes erreicht ihren Höchstwert bei der Entfaltung der Höchstpotentiale von Sauerstoff und Wasserstoff an den metallischen Kontakten und dieser läßt sich, wie gezeigt worden ist, durch Zusätze von Sauerstoffüberträgern nicht steigern, wohl aber vermindern.

Schluß.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Katalyse von Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen an den mit wäßrigen Lösungen bedeckten Kontakten ein elektrochemischer Vorgang ist. Die geeigneten Stellen der Oberfläche werden durch die Gasbeladungen in Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Elektroden umgewandelt, und zwischen diesen spielt sich der Umsatz wie bei einer Groveschen Gaskette ab. An Metallflächen aus Platin, Iridium oder Palladium beansprucht die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes viel längere Zeit als die des Wasserstoffes und wirkt deshalb zeitbestimmend. Man kann diese Verzögerung größtenteils beheben, wenn man den Kontakt vorher mit Sauerstoff belädt.

Bei lediglich metallischen Flächen wirkt saure Reaktion der Flüssigkeit sehr viel besser als neutrale oder alkalische, weil durch die saure Reaktion das Oxydationspotential des Sauerstoffes gehoben wird.

Um das die Geschwindigkeit allgemein bedingende Produkt: Sauerstoffwirkung \times Wasserstoffwirkung möglichst zu erhöhen, muß man kombinierte Kontakte anwenden. Unter diesen hat sich am brauchbarsten erwiesen metallisches Palladium im Verein mit geringen Mengen von feinst verteiltem Palladium in Gegenwart von Bicarbonatlösung.

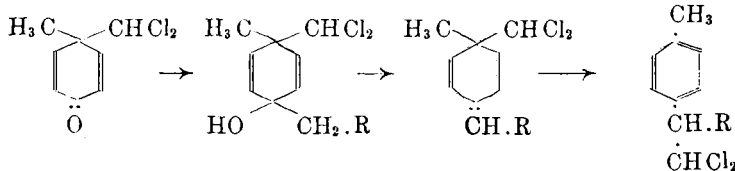
Zusätze von wasserstoffübertragenden Oxyden oder Salzen sind nicht förderlich, weil sie die Potentiale des Sauerstoffes bzw. des

Wasserstoffes erniedrigen, ohne die dadurch verminderte Reaktionsgeschwindigkeit mittels des Umsatzes ihrer Reduktions- oder Oxydationsprodukte mit dem Sauerstoff bezw. Wasserstoff wieder ausgleichen zu können.

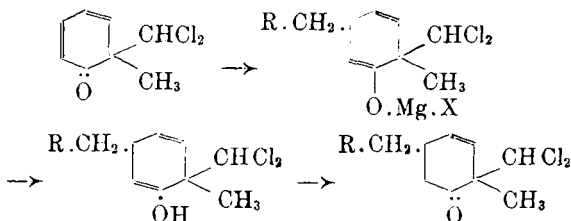
250. K. v. Auwers: Zur Kenntnis der aus Phenolen und Chloroform entstehenden hydroaromatischen Ketone und ihrer Umwandlungen.

(Eingegangen am 3. Oktober 1916.)

Aus den früheren Untersuchungen¹⁾ über die in der Überschrift genannten Körper hatte sich u. a. ergeben, daß diese Verbindungen je nach ihrer Zugehörigkeit zur *ortho*- oder *para*-Reihe gegen Grignardsches Reagens ein verschiedenes Verhalten zeigen. Die *ortho*-Derivate liefern in normaler Weise zunächst tertiäre Alkohole, die durch Wasserabspaltung in sog. Semibenzol-Derivate und weiter durch deren Umlagerung in echte aromatische Verbindungen übergehen:



Dagegen lagern die Verbindungen der *ortho*-Reihe Magnesiumhalogenalkyl in der 1.4-Stellung an und werden dadurch in einfachungesättigte hydroaromatische Ketone verwandelt, aus denen verschiedene Reihen von weiteren Umwandlungsprodukten gewonnen werden können:



Beide Reihen von Umsetzungen verlaufen in den bisher mitgeteilten Fällen sehr glatt, denn es entstehen im ersten Fall ausschließlich Carbinole und im zweiten ebenso einheitlich Ketone. Daß sich die Verbindungen der *ortho*-Reihe gegen bestimmte Magnesiumalkyl-

¹⁾ B. 35, 465, 4207 [1902]; 36, 1861, 3902 [1903]; 38, 1693, 1697 [1905]; 39, 3748 [1906]; A. 352, 219, 273, 288 [1907]; B. 41, 1790, 1816 [1908]; 42, 2404 [1909]; 44, 588, 788, 1595 [1911]; 48, 1357, 1377 [1915].