

0.1498 g Sbst.: 0.2736 g CO₂, 0.0188 g H₂O. — 0.1053 g Sbst.: 8.5 ccm N (17°, 750 mm)*

C₁₃H₄O₇N₂ (288.05). Ber. C 49.99, H 1.40, N 9.73.
Gef. • 49.81, • 1.41, • 9.47.

4.5-Dinitro-naphthalin-1,8-dicarbonsäure-anhydrid aus 5,6-Dinitro-acenaphthen.

1.4 g Dinitro-acenaphthen (Schmp. 205°) wurden in Eisessig in der Hitze gelöst und 8 g Natriumbichromat zugegeben. Die Reaktion wurde durch 3-stündiges Erhitzen bei 140° vollendet und das Anhydrid genau wie oben beschrieben isoliert. Es schmilzt bei 310°.

0.1584 g Sbst.: 0.2910 g CO₂, 0.026 g H₂O. — 0.0947 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₃H₄O₇N₂ (288.05). Ber. C 49.99, H 1.40, N 9.73.
Gef. • 50.10, • 1.83, • 9.34.

Die Mischprobe der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säureanhdydride erweichte bei ungefähr 305°, während die Anhydride jedes für sich unscharf bei 310° zu schmelzen begannen. Es scheint also Identität vorzuliegen.

**39. K. A. Hofmann und Lotte Zipfel:
Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen
bei gewöhnlicher Temperatur an wasser-benetzten Kontakten.**

II. Mitteilung:

Ein Beitrag zur Wasserstoff-Übertragung durch Platin-Metalle.
[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

In der ersten Mitteilung haben K. A. Hofmann und Ralf Ebert¹⁾ angegeben, daß die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an den mit Platinmetallen bedeckten Kontakten, sofern diese mit Wasser benetzt sind und der Vorgang sich bei gewöhnlicher Temperatur abspielt, auf elektrochemischer Betätigung der Komponenten beruht.

Demgemäß erwiesen sich Zusätze von Oxydationsüberträgern wie Vanadinsäure oder Osmiumtetroxyd als zwecklos, weil sie die treibenden Potentiale von Sauerstoff bzw. Wasserstoff nur vermindern. Wohl aber stieg die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beträchtlich, als die Kontakte in der Weise kombiniert wurden, daß auf das an

¹⁾ B. 49, 2369 [1916].

porösen Tonröhren glühend eingebrannte Metall noch ein lockerer Überzug von demselben bei niederer Temperatur reduzierten Metall angebracht wurde.

So konnten z. B. an etwa 15 qcm Oberfläche, die mit geglühtem und mit lockerem Palladium bedeckt, sowie mit 2-proz. Natriumbicarbonat-Lösung benetzt war, aus einem Gemisch von 25% Sauerstoff und 75% Wasserstoff in 10 Minuten 67 ccm zu Wasser vereinigt werden.

Dabei ergab sich, daß allgemein die Schnelligkeit, mit der ein Platinmetall-Kontakt wirkt, sehr wesentlich beeinflußt wird von der vorhergehenden Beladung mit Gas und zwar in dem Sinne, daß nach Sauerstoff-Beladung der Kontakt viel wirksamer ist als nach Wasserstoff-Beladung.

Diese Beobachtung machten dann auch R. Willstätter und D. Jaquet¹⁾), als sie versuchten Phthalsäure-anhydrid mit Wasserstoff und Platinmohr zu hydrieren. Sie fanden, daß der Beginn der Reduktion auf einem anfänglichen Gehalt des Platins an Sauerstoff beruht, der allmählich aufgezehrt wird. Um das Platin für weitere Reduktionswirkung zu beleben, mußte zwischendurch Sauerstoff bzw. Luft zugelassen werden. Das sauerstoff-freie und das sauerstoff-führende Platin verhalten sich nach Willstätter wie zwei verschiedene Kontaktsubstanzen. Zur Erklärung der besonderen Wirksamkeit des sauerstoff-haltigen Platins wird von den Genannten mit Vorbehalt angenommen, daß der Sauerstoff in Hydroperoxyd übergehe und der Wasserstoff aus letzterem durch Vermittlung des Platins an den ungesättigten Körper addiert werde.

Das Platin ist nach den genannten Autoren ein wirksamer und besonderer Überträger des Wasserstoffs, solange es Sauerstoff neben dem Wasserstoff enthält. Unsere neuerlichen Versuche, über die wir im Folgenden kurz berichten, haben ergeben, daß an Platin-, Iridium- oder Palladium-Kontakten die auffallende Beschleunigung der Sauerstoff Wasserstoff-Katalyse durch vorausgehende Beladung mit Sauerstoff nicht darauf beruht, daß dieser, im Kontakt verbleibend, die nachfolgende Wasserstoff-Übertragung beeinflußt, oder daß die zeitbestimmende elektromotorische Einstellung des Sauerstoffs für die Wasserbildung abgekürzt wird, wie wir²⁾ dies früher vermutet hatten. Es gibt vielmehr zweierlei Formen von wasserstoffbeladenen Platinmetallen, die wir kurzerweise als »frische« bzw. »gealterte« bezeichnen wollen. Ein zuvor mit Sauerstoff gesättigter Platinmetall-Kontakt wird in Berührung mit

¹⁾ B. 51, 767 [1918].

²⁾ B. 49, 2388 [1916].

Wasserstoff-Gasmischen, z. B. mit Knallgas, unter besonderen Umständen sofort zu einem Wasserstoffpol, der eine abnorm große Wirksamkeit gegen die genannten Gase entfaltet, indem er den Sauerstoff zu Wasser reduziert und dabei ein auffallend hohes Wasserstoff-Potential entwickelt. Nach 20—30 Minuten oder, je nach der übrigen Beschaffenheit des okkludierenden Materials, auch nach längerer Zeit wird der dauernd mit Wasserstoff beladene Kontakt minder reduktionskräftig, er altert.

Auch Earle A. Harding und D. P. Smith¹⁾ kommen auf Grund von elektrischen Widerstandsmessungen zu dem Schluß, daß der Wasserstoff in das Metall in einer »Übergangsform« eintritt, die sich, nachdem das Gas in größeren Mengen okkludiert ist, in eine andere Form von entgegengesetztem Verhalten umwandelt. Sauerstoff scheint sich in dieser Hinsicht ähnlich zu verändern. Man weiß ja von der Knallgas-Kette, daß frisch platiniertes, mit Sauerstoff bedecktes Platin gegen eine Normal-Wasserstoff-Elektrode in verdünnter Schwefelsäure allmählich eine Spannungsdifferenz bis zu 1.14 Volt erzeugen kann, die dann aber wieder tiefer und tiefer sinkt. Eine schon mit Sauerstoff in Berührung gewesene Platinierung erreicht den Höchstwert der Spannung nicht mehr, und je älter die Platinierung war, um so niedriger und um so langsamer veränderliche Werte der elektromotorischen Kraft werden beobachtet.

Führt man, wie es gegenwärtig zumeist geschieht, dieses »Altern« eines Platin-Sauerstoff-Poles auf allmählich fortschreitende Oxydbildung zurück, so könnte man wohl annehmen, daß ein Wasserstoffpol durch mit der Zeit zunehmende Hydridbildung auf Kosten der anfänglichen Adsorptionsbindung minder wirksam wird. Besondere Versuche hierüber sind im Gang. Wie man sich diese wissenschaftlich wie praktisch gleich wichtigen Erscheinungen auch erklären mag, bleibt davon unberührt die im Folgenden begründete Feststellung, daß ein Platin-, Iridium- oder Palladium-Kontakt die Wasserbildung um so mehr beschleunigt, je schneller und vollständiger er sich in einen frischen, gesättigten bzw. übersättigten Wasserstoffpol verwandelt.

Zwar hat, wie vorauszusehen ist, das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff in dem über dem Kontakt stehenden Gasgemisch Einfluß auf die Geschwindigkeit der Wasserbildung, doch liegt das Maximum durchaus nicht immer bei dem theoretisch günstigsten Verhältnis von $O_2:2H_2$, sondern es wird durch die Natur und die Vorgeschichte des Kontaktes, wie sich zeigt, öfters erheblich nach höherem Wasserstoffgehalt hin verschoben. Ja, es wurde an Iridium ein

¹⁾ Am. Soc. 40, 1508 [1918].

Minimum bei der Knallgas-Zusammensetzung und beiderseits davon je ein Maximum beobachtet; doch konnten diese auffälligen Erscheinungen stets auf eine entsprechende Potentialverschiebung des Kontaktes zurückgeführt werden, wie sich denn allgemein stets ein enger Zusammenhang zwischen Katalyse und elektromotorischer Betätigung ergab.

Als allgemeinstes Ergebnis sei der Nachweis hervorgehoben, daß auch bei völligem Ausschluß von schädlichen Beimengungen (Giften im Sinne von Bredig) ein Kontakt aus Platinmetallen bei gegebener Darstellungsweise und Oberfläche durchaus nicht als ein konstanter Faktor gelten darf, sondern daß die katalytische Wirksamkeit von der Vorbeladung abhängt und während der Betätigung je nach dem Sättigungsgrad des Metalls schnellen Veränderungen unterworfen ist.

Versuche.

Die Versuchsanordnung glich der früher¹⁾ beschriebenen insofern, als an einer Hempelschen Gasbürette nach je 10 Minuten die Volumabnahme des zu katalysierenden Gases bei Zimmertemperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde. Als Kontakt diente eine 1 cm weite, mit dem Metall bedeckte Tonröhre, die in einer nach oben kegelförmig verjüngten Hempel-Pipette aufrecht eingestellt war. Diese Gestalt²⁾ machte die Geschwindigkeitsmessungen leidlich unabhängig von der mit der Volumenabnahme verbundenen Bedeckung des Kontaktes³⁾ durch die Sperrflüssigkeit. Als solche diente stets 0.2-n. Schwefelsäure. Um die Potentialänderungen des Kontaktes während der Katalyse wenigstens der Richtung nach messen zu können, wurde das metallisierte Rohr nach außen durch einen Platindraht abgeleitet und in das Niveaugefäß der Pipette, also in dieselbe Säure, die auch den Kontakt benetzte, eine frisch platinierte Platinnetz-Elektrode eingetaucht, die stets mit Wasserstoff bedeckt war und somit als $\frac{1}{10}$ -Wasserstoff-Elektrode diente, sobald beide Pole über die Meßvorrichtung geschlossen wurden.

Wasserstoff und Sauerstoff wurden stets elektrolytisch entwickelt und zur Beseitigung von Ozon längere Zeit vor dem Versuch in der Bürette gemischt.

¹⁾ B. 49, 2372 [1916].

²⁾ cf. loc. cit. die Abbildung.

³⁾ Die anfänglich dem Gas gebotene Kontaktfläche der äußeren und inneren Rohrwand betrug durchschnittlich 18 qcm.

Die Vorbeladung des Kontaktes mit Wasserstoff wurde stets so lange fortgesetzt, bis die Potentialdifferenz zwischen Kontaktrohr und äußerer Platin-Wasserstoff-Elektrode den Nullwert erreichte. Bei Sauerstoff-Beladung diente als Kennzeichen der Sättigung die Konstanz der Potentialdifferenz zwischen beiden.

Nachdem ausgedehnte Versuche ergeben hatten, daß die metallisierten Kontakte bald nach ihrer Herstellung und Benutzung trotz bestimmter Vorbeladung mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff und sonst gleichbleibender Bedingungen in ihrer Wirksamkeit nachließen, wurden zu den hier beschriebenen Versuchen nur solche Kontakte verwendet, die nach monatelangem Gebrauch innerhalb der entscheidenden Messungsreihen genügende Konstanz erlangt hatten, um reproduzierbare Ergebnisse zu liefern. Besonders bei Platin, weniger bei Palladium und am wenigsten bei Iridium war diese Veränderlichkeit zu berücksichtigen.

Die Verwendung der gealterten und damit in ihrer Wirksamkeit vermindernten Kontakte hatte auch den Vorteil, daß dadurch die anfänglich zu großen Geschwindigkeiten in den Bereich vergleichbarer Messungen gerückt wurden.

1. Die Tonröhre war durch wiederholtes Eintauchen in 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung und Glühen mit blankem metallischem Palladium überzogen. Alter des Kontaktes 10 Monate.

a) Nach Wasserstoff-Beladung, T 14—18°.

I.	Abnahme von 10 zu 10 Minuten	G
15.7 O ₂ ccm	0.0 0.5 0.0 0.3	0.25
20.7 » »	0.4 0.4 0.1 0.0	0.4
25.5 » »	0.6 0.4 0.3 0.3	0.5
27.5 » »	0.2 0.3 0.4 0.0	0.25
33.3 » »	0.3 0.4 0.2 0.3	0.35
40.4 » »	0.5 0.1 0.3 0.1	0.3
45.4 » »	0.1 0.4 0.1 0.2	0.25

Die ursprüngliche Zusammensetzung des Gases ist hier wie im Folgenden ausgedrückt durch die Anzahl ccm O₂, indem diese stets mit Wasserstoff auf die Summe 98 ccm gebracht wurden. Demnach bedeutet z. B. 33.3 O₂ ein Gas mit 34% Vol. O₂ und 66% Vol. H₂.

Die Abnahme bedeutet die nach je 10 Minuten erfolgte Volumveränderung. G = Geschwindigkeit ist das Mittel aus den beiden ersten Volumabnahmen.

Der Einfluß der Temperatur ist, wie Vorversuche ergeben hatten, so gering, daß die zufälligen Wechsel um einige Grade über oder unter 18° keinen Einfluß auf diese Messungen hatten.

b) Nach Sauerstoff-Beladung, T 19—21°.

II.	Abnahme von 10 zu 10 Minuten	G
15.4 O ₂ ccm	6.8 6.2 5.0 4.4	6.5
20.7 » »	14.1 10.3 8.1 6.5	12.2
25.7 » »	15.2 9.5 9.0 8.1	12.3
27.7 » »	20.5 13.3 11.6 7.4	16.9
33.4 » »	21.4 15.4 12.6 9.2	18.4
40.5 » »	21.4 16.5 13.0 8.4	19.0
45.5 » »	11.3 7.7 7.8 6.5	9.5

Der Vergleich zeigt die außerordentliche Steigerung, welche die Wirksamkeit des Palladium-Kontaktes durch die Vorbeladung mit Sauerstoff erfahren hat.

Hier wie im Folgenden wirkt die vorher aufgenommene Sauerstoffmenge nicht dadurch unmittelbar beschleunigend, daß sie selbst eine erhebliche Menge Wasserstoff verbraucht, denn direkte Bestimmung mit reinem Wasserstoff nach Sauerstoff-Beladung ergab nach Versuchen höchstens 2 ccm Volumenabnahme entsprechend ca. 1 ccm adsorbiertem Sauerstoff. Absichtlich wurde ja (cf. das Vorausgehende) die an der Tonröhre angebrachte Metallmenge möglichst gering gehalten.

Wie die Potentialmessungen ergaben, wird das anfängliche Sauerstoff-Potential des Kontaktes sofort¹⁾ nach Zuführung des Gases in ein vollkommenes Wasserstoff-Potential umgewandelt, d. h. der Kontakt wirkt sogar negativ elektromotorisch gegen die Wasserstoff-Elektrode, wie wenn er mit aktivem Wasserstoff übersättigt wäre und zwar in den ersten Minuten auch bei den Gemischen, die mehr Sauerstoff enthalten, als die Wasserbildung erfordert.

Der mit dem Gas zugeführte Wasserstoff beseitigt demnach den bei der Vorbeladung vom Palladium aufgenommenen Sauerstoff sofort, auch wenn das Gas im Verhältnis zur Wasserbildung überschüssigen Sauerstoff enthält, und der Wasserstoff sättigt sogleich die hier sehr dünne Metallhaut der Röhre. Es entspricht dies vollkommen der großen Affinität von Palladium zu Wasserstoff. Bei Knallgas (33.3 O₂) beginnt das Wasserstoff-Potential nach 1 Stde. sich merklich nach einem Sauerstoff-Potential hin zu verändern, bei 40.5 O₂ ist dies nach 15 Minuten, bei 45.5 O₂ schon nach 5 Minuten der Fall.

Bei 27.5 O₂, also bei nur geringem Wasserstoff-Überschuß, erhält sich das Wasserstoff-Potential schon dauernd (über 2 Stdn. lang),

¹⁾ Es kann demnach nur die Volumenabnahme in den ersten 10 Minuten von der Beteiligung des durch die Vorbeladung auf den Kontakt gebrachten Sauerstoffs beeinflußt sein, falls dessen Menge hierzu hinreichen sollte.

entsprechend der geringen Menge Wasserstoff, die erforderlich ist, um nicht nur allen von der Vorbeladung aufgenommenen Sauerstoff zu verbrauchen, sondern auch das Metall mit Wasserstoff frisch zu sättigen.

Von 27.5 O, bis 15.5 O, erhält sich das sofort eintretende übersättigte Wasserstoff-Potential mehr als 2 Stdn. lang.

Der nach Sauerstoff-Beladung außerordentlich wirksame Kontakt ist also während der Messungszeiten bei 33.3—15.5 O, ein reiner, frisch entstandener Wasserstoffpol, und an ihm vollzieht sich die Wasserbildung aus dem umgebenden Gas mindestens 30-mal so schnell als an dem alten, d. h. mit Wasserstoff voraus beladenen Pol, cf. Tafel I mit II.

Die katalytische Trägheit des letzteren spiegelt sich wieder in den langsamen Änderungen, die sein Potential nach Zuführung des Gases erfährt, wie denn allgemein an solchen Kontakten katalytische und elektromotorische Betätigung auf das engste zusammenhängen (cf. die Einleitung), weil beide durch die Konzentration der freien Wasserstoffatome¹⁾ in der Oberfläche bedingt sind.

Zwischen diesen freien bzw. metallischen Wasserstoffatomen und den Sauerstoffmolekülen aus dem hinzutretenden Gas vollzieht sich die Wasserbildung, wobei als schnell vergängliches Zwischenprodukt Hydroperoxyd auftreten mag.

Wie die Tabelle II. für die Volumenabnahme nach je 10 Minuten zeigt, nehmen diese Reaktionsgeschwindigkeiten für ein und dasselbe Gas mit der Zeit ab. Hierbei sind drei Ursachen wirksam:

1) wird infolge der Volumverminderung des Gases durch die entsprechend höher steigende Sperrflüssigkeit die Oberfläche des mit Gas bedeckten Kontaktes verkleinert;

2) wird bei Gasgemischen, die mehr oder weniger Sauerstoff enthalten als das Knallgas, die Zusammensetzung von dem für die Wasserbildung gütigen Verhältnis 1 O, : 2 H, immer mehr abweichen, je mehr schon Wasser gebildet worden ist;

3) kann sich auch innerhalb der allerdings kurzen Dauer der Beobachtungsreihe (bis zu 40 Minuten) der Kontakt selbst in seiner spezifischen Wirksamkeit abnehmend verändern.

Der Einfluß von 2) fällt für reines Knallgas fort, und da man den Einfluß von 1) aus den gegebenen Dimensionen annähernd berechnen kann, läßt sich für Knallgas auch 3) ermitteln. So ergibt sich, daß der Zahlenabstand von 15.4 zu 12.6 zu 9.2, cf. unter 33.4 O,

¹⁾ cf. Förster, Elektrochemie, II. Auflage, S. 158.

der Tabelle II, etwa doppelt so groß ist als er sein müßte, wenn nur die Abnahme der Kontaktfläche zur Geltung käme.

Es ändert sich also auch die spezifische Wirksamkeit des Kontaktes schon nach 10 Minuten merklich, und diese Änderung kommt auch deutlich zum Ausdruck an den Ausschlägen des zwischen Kontakt und $\frac{1}{10}$ -Normal-Wasserstoff-Elektrode gelegten Galvanometers. Diese Ausschläge sind für Knallgas nach:

0 Minuten —0.031, 5 Minuten —0.002, 10 Minuten —0.001, 15 Minuten ± 0 , 20 Minuten +0.001, 30 Minuten +0.001, 60 Minuten +0.009.

Es ergibt sich daraus, daß der Kontakt, indem sein im ersten Augenblick übersättigtes Wasserstoff-Potential abnimmt, auch an Wirksamkeit als Katalysator verliert. Da auch bei Gasen mit niedrigerem Sauerstoffgehalt und demgemäß dauernd überschüssigem Wasserstoff das anfangs entsprechend höhere Wasserstoff-Potential von 5 zu 5 Minuten erheblich sinkt, muß gefolgert werden, daß ein nach vorhergehender Sauerstoff-Beladung durch wasserstoff-haltige Gasgemische sofort entwickelter frischer Wasserstoff-Kontakt von höchster Wirksamkeit schon im Verlauf weniger Minuten merklich altert und nach einigen Stunden trotz dauernder Wasserstoff-Gegenwart die Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen nur mit etwa $\frac{1}{10}$ der anfänglichen Geschwindigkeit betreiben kann (cf. Tafel I).

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemisches äußert sich im vorliegenden Fall (cf. Tabelle II) dahin, daß das Maximum vom Knallgas weg merklich nach wesentlich höherem Sauerstoffgehalt (ca. 41% O₂) rückt. Dies erklärt sich aus der Fähigkeit dieses Palladium-Kontaktes, fast unabhängig vom Wasserstoffgehalt des Gases sofort in einen vollkommenen Wasserstoffpol überzugehen, dessen wasserbildende Tätigkeit naturgemäß durch höhere Sauerstoff-Konzentrationen begünstigt wird. Steigt diese aber auf 46% O₂, so nimmt der zunächst entstandene Wasserstoffpol infolge ungenügender Wasserstoffzufuhr schnell ab: nach 0 Minuten —0.004, 5 Minuten +0.013, 10 Minuten +0.015 Galvanometer-Ausschlag, — und damit fällt auch die Reaktionsgeschwindigkeit wieder herunter.

Die Verschiebung des Maximums nach der Seite überschüssiger Sauerstoff-Konzentration beweist wiederum (cf. vorhin), daß die Menge des bei der Vorbeladung aufgenommenen Sauerstoffs zu gering ist, um die Geschwindigkeit der Wasserbildung wesentlich zu beeinflussen; denn ein mit erheblichen wirksamen Sauerstoffmengen gesättigter Kontakt müßte bei Gasen mit überschüssigem Wasserstoff schneller

Wasser bilden als mit Knallgas, während hier das Gegenteil zutrifft.

2) Um die wirksame Oberfläche des Kontaktes zu vergrößern, wurde auf einem dem vorigen möglichst gleichen palladiinierten Tonrohr feinst verteiltes Palladium galvanisch niedergeschlagen, im übrigen genau so verfahren wie vorhin.

a) Nach Wasserstoff-Beladung war die Geschwindigkeit der Wasserbildung infolge der vergrößerten Oberfläche etwa dreimal so groß als bei dem lediglich glühend aufgetragenen blanken Metall (cf. Tabelle I), und sie stieg mit wachsendem Sauerstoffgehalt des Gases langsam an, erreichte aber kaum den zehnten Teil der in Tabelle II gegebenen Werte.

Ein gealterter Wasserstoffpol bleibt also auch bei bedeutender Oberflächenvergrößerung hinsichtlich der katalytischen Kraft weit zurück hinter einem frischen Wasserstoffpol.

Mit dieser Trägheit stimmt die erst nach Stunden erhebliche Änderung des elektromotorischen Potentials dieses Kontaktes überein.

Man hätte nun erwarten sollen, daß nach 1)b, cf. Tabelle II, Vorausbeladung mit Sauerstoff bei lockerer, vergrößerter Oberfläche sehr bedeutende Geschwindigkeiten bewirken würde. Dies war aber keineswegs der Fall.

b) Nach Sauerstoff-Beladung nahm die durchschnittliche Geschwindigkeit G mit dem O_2 -Gehalt des Gases bis zum Maximum von 7.6 bei der Knallgas-Zusammensetzung zu und fiel bei höheren Sauerstoffgehalten wieder gleichmäßig ab. Sie erreichte demnach nur etwas mehr als $\frac{1}{3}$ von G bei glühend aufgetragenem Palladium (cf. Tabelle II), blieb aber bei ein und demselben Gas innerhalb 40 Minuten ziemlich konstant.

Die anfängliche Potentialdifferenz des Kontaktes gegen die $\frac{1}{10}\text{-}n.$ Wasserstoff-Elektrode sank erst im Laufe von etwa 3 Stunden bei den Gemischen mit überschüssigem Wasserstoff auf 0 herab.

Hieraus folgt, daß lockeres, galvanisch abgeschiedenes Palladium bei saurer Reaktion¹⁾ im Unterschied vom blanken Metall durch die Sauerstoff-Beladung weitgehend oxydiert wird, und daß diese Oxydschicht²⁾ nur langsam reduziert wird, so daß der für die Katalyse günstigste Wasserstoffpalladium-Pol innerhalb der Beobachtungsdauer sich nicht entwickelt.

¹⁾ cf. das Verhalten bei Bicarbonat-Reaktion, B. 49, 2383 [1916].

²⁾ Daß diese Oxydschicht von der $0.2\text{-}n.$ Schwefelsäure nicht oder wenigstens nicht genügend aufgelöst wird, ist eine bekannte Folge der hydrolytischen Spaltung von Palladium-Sauerstoffsalzen.

Infolge der lockeren Beschaffenheit ist demnach das Palladium durch die Sauerstoff Beladung oxydiert worden, und diese Oxydschicht ist auch trotz viel größerer Oberfläche gegen das Gasgemisch weit weniger wirksam als das blanke, frisch mit Wasserstoff gesättigte Metall.

3) Die Tonröhre war durch wiederholtes Eintauchen in Platinchlorid-Lösung und Glühen mit blankem Platin überzogen.

Einige Wochen nach der Herstellung gab dieser Kontakt nach Wasserstoff-Beladung Geschwindigkeiten von weniger als 1 ccm in 10 Minuten und zwar ziemlich unabhängig vom Sauerstoffgehalt des Gases. Nach Sauerstoff-Beladung stieg G auf etwa fünffache Werte, nämlich bei der günstigsten Gaszusammensetzung von 25 O₂ auf 6.0 ccm in 10 Minuten und blieb dabei konstant während mindestens 40 Minuten.

Glühend aufgetragenes Platin wird also von der Vorbeladung im selben Sinne beeinflußt wie das gleich bereitete Palladium, steht aber an Wirksamkeit hinter diesem bedeutend zurück. Auch sinkt bei diesem Platin im Verlauf von Monaten die katalytische Kraft zur Unmerklichkeit herab, und die Änderungen der Potentiale gegen die $1/10\text{-}n$. Wasserstoff-Elektrode erfolgten beim Zutreten der Gase so außerordentlich träge, daß auch an diesem Beispiel ein enger Zusammenhang zwischen katalytischer und elektromotorischer Betätigung des Metalls deutlich wird.

4) Um die Oberfläche zu vergrößern, wurde auf einer glühend platierten Tonröhre lockeres Platin galvanisch niedergeschlagen. Dadurch wurde der Kontakt sehr bedeutend verbessert, denn auch nach Monaten zeigte sich noch eine beträchtliche, praktisch konstant bleibende Wirksamkeit.

a) Nach Wasserstoff-Beladung, T 16—20°.

III. Abnahme von 10 zu 10 Minuten G

15.5 O ₂ ccm	4.5	4.3	3.6	3.6	4.4
20.5 » »	5.7	5.6	4.9	4.4	5.7
25.5 » »	6.0	5.6	4.8	4.6	5.8
27.5 » •	6.4	5.8	5.6	4.6	6.1
33.4 » »	6.1	5.3	5.1	4.7	5.7
40.2 » »	5.8	5.3	5.0	4.6	5.6
45.5 » »	5.6	5.0	4.6	4.2	5.3
50.5 » »	4.0	3.8	3.6	3.2	3.9
55.6 » »	3.8	3.6	3.2	3.0	3.7

b) Nach Sauerstoff-Beladung, T 15—20°

IV.	Abnahme von 10 zu 10 Minuten	G
15.5 O ₂ ccm	8.0	5.6
20.7 » »	10.7	8.5
25.7 » »	14.0	10.4
27.7 » »	14.8	12.7
33.6 » »	15.9	15.8
40.8 » »	17.4	13.5
45.7 » »	14.5	11.2
50.7 » »	11.8	10.1
55.5 » »	10.8	9.1
	7.2	6.6
	5.8	10.0

Auch hier zeigt sich eine sehr bedeutende Steigerung bis zum dreifachen Wert als Folge der Sauerstoff-Beladung. Auch hier ist wie bei 1)b (Palladium) die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zu gering, um die Geschwindigkeit unmittelbar in bemerkenswerter Weise zu steigern; denn die anfängliche Potentialdifferenz des mit Sauerstoff vorbeladenen Kontaktes verschwindet dauernd bei 27.7 O₂ und weniger und wird schon durch diesen geringen Wasserstoff-Überschuß dauernd auf Null gebracht, während von 33.3 O₂ (reinem Knallgas) an sich schließlich das ursprüngliche Sauerstoff-Potential wieder einstellt. Es sind demnach höchstens 5 ccm Wasserstoff erforderlich, um den mit Sauerstoff beladenen Pol nicht nur zu reduzieren, sondern ihn auch vollkommen mit Wasserstoff zu sättigen.

Die vom Platin durch die Vorbelaugung aufgenommene Sauerstoffmenge könnte, falls ihre Menge dazu ausreichen sollte, auch nur die Geschwindigkeit in den ersten 10 Minuten erhöhen, denn um diese Zeit ist bei allen Gasen, die mehr Wasserstoff als das Knallgas enthalten, der Kontakt schon in einen fast vollkommenen Wasserstoffpol umgewandelt, wie die Potentialmessungen zeigten.

Hier wie beim Palladium — cf. 1b), Tabelle II — beruht die Katalyse auf der Wirkung des frisch mit Wasserstoff gesättigten Kontaktes respektive der an ihm verfügbaren freien Wasserstoffatome gegen den Sauerstoff des Gases. Aber die Umwandlung des ursprünglich mit Sauerstoff gesättigten in einen mit Wasserstoff gesättigten Platinpol vollzieht sich merklich langsamer und bei höheren Sauerstoff-Gehalten auch viel unvollständiger als der bei Palladium (cf. 1)b folgende) beschriebene Vorgang.

Die Potentialdifferenz zwischen dem mit Sauerstoff vorbeladenen Platinkontakt gegen die $\frac{n}{10}$ -Wasserstoff-Elektrode entspricht nämlich sogleich nach dem Zutritt des Gasgemisches noch einer Sauerstoff-Beladung und erreicht den Nullwert eines Wasserstoffpoles bei 15.5 O₂.

nach 10 Minuten, bei 20.5 O₂, nach 16 Minuten, desgleichen bei 25.5 O₂, bei 27.5 O₂, nach 32 Minuten. Vom Knallgas (33.3 O₂) an sinkt das anfängliche Sauerstoff-Potential des Kontaktes mit zunehmendem Sauerstoff-Überschuß immer langsamer auf Minimalwerte, die stets noch eine Sauerstoff Beladung erkennen lassen, wogegen der Palladiumpol (cf. 1)b) auch bei überschüssigem Sauerstoff wenigstens für die ersten Minuten zum vollständigen frischen Wasserstoffpol wird.

Hiermit steht im engsten Zusammenhang die Lage des Maximums der Geschwindigkeit, das bei Platin nach Sauerstoff-Beladung merklich genau an der Knallgas-Zusammensetzung (cf. 33.6 O₂) gefunden wurde, denn dieser Platinpol erreicht nur bei 33.3% O₂ eben noch das einer frisch gesättigten Wasserstoff-Elektrode entsprechende Nullpotential. Hier sind die Bedingungen für die Wasserbildung am günstigsten sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung des Gases, als auch weil der Kontakt noch die maximale Wirksamkeit erlangt. Diese geht auch hier von dem frisch gesättigten Wasserstoffpol aus und beruht auf der Vereinigung der freien Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff des Gases.

Die Lage des Maximums bei der Knallgas-Zusammensetzung beweist, daß die bei der Sauerstoff-Beladung aufgenommenen Mengen nicht hinreichen, um selbst durch Wasserbildung die Geschwindigkeit merklich zu beeinflussen; denn ein mit wirksamem Sauerstoff gesättigter Kontakt müßte bei erhöhter Wasserstoff-Konzentration schneller Wasser bilden als bei niedriger und würde sonach das Maximum zu wasserstoffreicherem Gasen verschieben.

Obwohl der unter 1) behandelte blanke Palladium-Kontakt eine viel kleinere Oberfläche hat als der hier unter 4) besprochene Platin-Kontakt, übertrifft er diesen dennoch an katalytischer Wirksamkeit. Es folgt daraus, daß ein frischer Palladium-Wasserstoff-Pol einem entsprechend großen frischen Platin-Wasserstoff-Pol als Wasserstoff-Sauerstoff-Katalysator weit überlegen ist.

Während aber ein gealterter, d. h. mit Wasserstoff vorbeladener Palladiumpol gegenüber dem nach Sauerstoff-Vorbeladung frisch entstandenen auf weniger als 1/10 der katalytischen Kraft zurückgeht, beträgt diese Verminderung beim Platin nur etwa 1/3, wie der Vergleich von Tabelle III. mit IV. einerseits, I. mit II. andererseits lehrt.

Elektromotorisch zeigt der mit Wasserstoff vorbeladene Platinpol unter dem Einfluß der zugeführten Gase nur eine langsame Änderung im Sinne einer allmählichen Abnahme seines Wasserstoffgehaltes. Auch hier gehen elektromotorische und katalytische Be-tätigung eng parallel miteinander.

Weil der Wasserstoff an dem damit vorbeladenen Platinpol nur träge aktiviert wird, rückt hier das Maximum von der Knallgas-Zusammensetzung fort nach größerem Wasserstoffgehalt (27.5 O₂, cf. Tabelle III.), denn es ist eine Zunahme der Wasserstoff-Konzentration erforderlich, um die Betätigung des Wasserstoff-Kontaktes zu verbessern. Hier wie immer kann naturgemäß die Verschiebung des Maximums nicht weit abrücken von der Knallgas-Zusammensetzung, weil sich schließlich die Gase nur im Verhältnis von O₂ : 2 H₂ zu Wasser vereinigen und weil, wie schon mehrfach nachgewiesen worden ist, die Mengen der bei der Vorbeladung aufgenommenen Gase zu gering sind, um von sich aus erhebliche Wassermengen mit dem Wasserstoff bzw. dem Sauerstoff des Gases zu erzeugen.

5) Die Tonröhre war durch wiederholtes Eintauchen in 1-proz. Iridiumchlorürlösung und Glühen metallisiert. Alter des Kontaktes 1 Jahr.

a) Nach Wasserstoff-Beladung war G für alle Gase von 15.6 O₂—45.4 O₂ sehr gering und erreichte bei 27.6 O₂ ein Maximum mit 0.4 ccm in 10 Minuten. Dementsprechend ließ auch das Galvanometer nur eine träge und auch nach Stunden geringfügige Änderung des Potentiales erkennen.

b) Nach Sauerstoff-Beladung, T 14—19°.

V.	Abnahme von 10 zu 10 Minuten	G
15.5 O ₂ ccm	2.3	1.4
20.7 " "	4.3	2.8
25.5 " "	5.6	3.4
27.8 " "	4.1	2.1
33.3 " "	2.8	1.4
40.5 " "	2.1	1.4
45.7 " "	2.0	1.2
		0.9
		0.8
		1.6

Auch hier ist durch die Sauerstoff-Beladung die nachfolgende Katalyse sehr gefördert worden und zwar für das Gasgemisch mit rd. 28% O₂ auf das zehnfache des Wertes nach Wasserstoff-Behandlung.

Bis zu 27.8 O₂ wird das ursprüngliche Sauerstoff-Potential des Kontaktes durch das zugeführte Gas sofort in ein frisch gesättigtes Wasserstoff-Potential verwandelt, dessen Wirksamkeit auch hier die Katalyse beherrscht. Von 33.3 O₂ an wird dieses Wasserstoff-Potential auch in der ersten Minute nicht mehr erreicht, und es stellt sich namentlich bei höheren Sauerstoff-Konzentrationen schon nach 5—10 Minuten wieder ein endgültiges Sauerstoff-Potential ein.

Weil hier zum Unterschied vom Platin (cf. 4 b ff.) der maximal wirkende frische Wasserstoffpol sich schon bei 27.5 O₂ nur noch in

der ersten Minute zeigt, muß zu seiner größtmöglichen Entwicklung ein Überschuß von Wasserstoff vorhanden sein, d. h. das Geschwindigkeitsmaximum wird nicht bei der Knallgas-Zusammensetzung, sondern bei höheren Wasserstoff-Konzentrationen liegen, wie auch die Tabelle V. zeigt, daß die größten Geschwindigkeiten bei 25.5 O₂ liegen.

6) Die Tonröhre war wie bei 5) glühend mit Iridium bedeckt, dann wurde dieses Metall noch in lockerem Zustand galvanisch darauf niedergeschlagen. Alter 3 Monate.

a) Nach Wasserstoff-Beladung, T 11—17°.

VII. Abnahme von 10 zu 10 Minuten G

15.4 O ₂ ccm	4.7	4.9	4.3	8.7	4.8
20.4 >	6.0	5.9	5.3	4.7	6.0
25.7 >	6.3	5.6	5.6	5.2	6.0
27.7 >	4.9	5.0	5.1	4.6	5.0
33.3 >	8.5	8.4	8.4	8.3	8.5
40.6 >	3.6	3.8	3.8	3.5	8.7
45.6 >	4.2	4.3	4.0	8.7	4.2
50.7 >	4.8	5.1	4.4	4.8	5.0
55.7 >	5.0	4.9	4.3	4.0	5.0

b) Nach Sauerstoff-Beladung, T 13—20°.

VII. Abnahme von 10 zu 10 Minuten G

15.7 O ₂ ccm	6.8	5.6	5.1	4.8	6.2
20.5 >	9.8	8.1	7.0	6.0	8.9
25.7 >	13.9	11.0	9.7	6.1	12.5
27.6 >	12.9	10.4	8.7	7.8	11.7
33.6 >	12.8	10.9	8.6	7.5	11.9
40.6 >	16.1	11.6	9.5	5.8	13.9
45.6 >	11.8	9.2	7.6	6.6	10.5
50.5 >	10.2	7.2	6.0	5.2	8.7

Auch bei lockerem Iridium mit großer Oberfläche wird demnach durch die Vorbehandlung mit Sauerstoff seine katalytische Wirksamkeit beträchtlich (um etwa das Dreifache) gegenüber der Vorbehandlung mit Wasserstoff gesteigert, allerdings weniger als bei blankem Iridium, lockerem Platin oder blankem Palladium. Wie bei diesen ist auch hier die Menge des durch die Vorbeladung aufgenommenen Sauerstoffs nur gering, denn schon der in dem Gas mit 27.5 O₂ enthaltene Überschuß an Wasserstoff genügt, um das ursprüngliche Sauerstoff-Potential des Kontaktes schließlich in ein gesättigtes Wasserstoff-Potential zu verwandeln.

Diese Potentialänderung erfolgt bei lockerem Iridium viel langsamer als bei lockerem Platin und merklich ähnlich der bei lockerem

Palladium beobachteten. Wie bei diesem wird hier durch Gase mit überschüssigem Wasserstoff das Endpotential Null, d. h. die Wasserstoff Sättigung des Kontaktes erst nach Stunden erreicht; aber die gleich nach dem Zutritt dieser Gase erfolgende Potential-Verminderung ist mindestens doppelt so groß als bei lockeren Palladium und führt auf Werte, die schon einer allerdings unvollkommenen Wasserstoff-Beladung entsprechen, während bei lockeren Palladium sich auch bei überschüssigem Wasserstoff zunächst ein Sauerstoff-Potential erhält.

Der mit Sauerstoff vorbeladene Kontakt aus lockeren Iridium wird demnach bei Gasen mit überschüssigem Wasserstoff (weniger als 33.3 O₂) schnell zu einem allerdings nur unvollständigen frischen Wasserstoffpol. Dieser wird deshalb besser wirken, wenn Wasserstoff in erheblichem Überschuß geboten wird, d. h. das Maximum rückt von der Knallgas-Zusammensetzung nach höheren Wasserstoff-Konzentrationen und liegt, wie die Tabelle VII. zeigt, bei 25.7 O₂.

Bei Gasen mit überschüssigem Sauerstoff (mehr als 33.3 O₂) bleibt von Anfang an ein stärkeres Sauerstoff-Potential am Kontakt erhalten, dieses wächst schneller als bei lockeren Palladium, und dieses Sauerstoff-Potential befähigt den Kontakt mit lockeren Iridium, sich seinerseits an der Wasserbildung zu beteiligen. Das wird bei zunehmendem Sauerstoff-Überschuß deutlicher hervortreten und ein zweites Maximum herbeiführen, Dieses zeigt sich auch in Tabelle VII bei 40.6 O₂.

Wir wären zwar geneigt, die jedenfalls höchst sonderbare Beobachtung von zwei Stellen größter Geschwindigkeit der Wasserbildung auf zufällige Störungen zurückzuführen, wenn nicht auch bei dem mit Wasserstoff vorbeladenen lockeren Iridium sich dieses Kuriosum einstellt.

Wie die Tafel VI lehrt, ist ein erstes Maximum mit G = 6.0 bei 20.4—25.7 O₂ sichtbar, dann fällt die Geschwindigkeit und steigt wieder bis zu G = 5.0 bei 50.7—55.7 O₂.

Hier verhält sich also der mit Wasserstoff vorbeladene lockere Iridiumkontakt qualitativ ähnlich dem mit Sauerstoff vorbeladenen; auch ist seine Wirksamkeit viel weniger vermindert als dies bei lockeren Platin und besonders bei blankem Palladium der Fall war. Dem entspricht auch das elektromotorische Verhalten insofern, als bei Iridium (locker) nach Wasserstoff-Beladung durch die hinzutretenden Gasgemische das Potential beträchtlich schneller von Null emporsteigt als bei den anderen Metallen.

Das mit Wasserstoff zuvor gesättigte lockere Iridium bleibt bedeutend reaktionsfähiger als Platin oder Palladium unter denselben Bedingungen und kann bei höheren Wasserstoff-Konzentrationen sich

als Wasserstoffpol gegen das Gas betätigen, bedarf hierfür aber überschüssigen Wasserstoff, um die größtmögliche Wirksamkeit zu erlangen; deshalb tritt ein Maximum bei überschüssigem Wasserstoffgehalt des Gases, nämlich bis 20.4—25.7 O₂ auf (vergl. Tafel VI). Bei Gasen mit überschüssigem Sauerstoff wird der zuvor mit Wasserstoff beladene lockere Iridium-Kontakt sofort zu einem deutlichen Wasserstoffpol, und dieser muß mit höherer Sauerstoff-Konzentration des Gases zunehmend wirksamer werden, bis auch hier das Verhältnis O₂ : 2H₂, nach welchem ja die Wasserbildung schließlich erfolgen muß, die Schranke setzt. So findet man in Tafel VI ein zweites Maximum bei 50.7—55.7 O₂.

Schluß.

Die vorliegende Untersuchung ergibt: Ein aus Palladium, Platin oder Iridium bestehender Kontakt wirkt auf Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische in sehr verschiedenem Maße katalysierend je nach dem Zustand seiner augenblicklichen Gasbeladung.

Vorbehandlung mit Sauerstoff erhöht die Wirksamkeit bei Palladium um das 30—50-fache, bei Platin um das 3-fache, bei Iridium um das 3—10-fache gegenüber der nach Vorbehandlung mit Wasserstoff beobachteten Leistung.

Diese Steigerung infolge von Sauerstoff-Beladung beruht nicht darauf, daß die hierbei adsorbierte oder occludierte Sauerstoffmenge als Vorrat für die nachfolgende Wasserbildung aus dem Gas dient; denn hierfür ist sie bei den zur Katalyse erforderlichen Mengen dieser Metalle viel zu gering, sondern sie ermöglicht das Zustandekommen einer »frischen« Wasserstoff-Metall-Kombination, die bei Platin und bei Palladium weit schneller auf Gasgemische wirkt, als eine vor längerer Zeit entstandene »gealterte«.

Je schneller und vollständiger sich dieser frische Zustand entwickelt, um so kräftiger wirkt der Katalysator auf das Gasgemisch.

Bei Iridium kommt noch die Fähigkeit hinzu, gegen Gase mit überschüssigem Sauerstoff auch als aktiver Sauerstoffpol sich an der Katalyse zu beteiligen.

Der ste's parallele Verlauf von katalytischer und elektromotorischer Be-tätigung läßt beide auf dieselbe Ursache zurückführen. Wahrscheinlich liegt diese in der Anwesenheit freier oder metallisch gelöster Wasserstoffatome, die sowohl das Wasserstoff-Potential bedingen, als auch mit dem Sauerstoff des Gases schließlich sich zu Wasser verbinden. Nur bei lockeren Iridium kommt unter den hier gewählten Versuchsbedingungen bei höheren Sauerstoff-Konzentrationen auch ein wirksamer Sauerstoffpol zustande, während Palladium und Platin unter unseren Versuchsbedingungen nur als Wasserstoffpole wirken.

Da bei Gasen mit verschiedenem Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff die vorstehenden Bedingungen mannigfaltigen Wechseln unterliegen,

kann das Maximum der Wasserbildungsgeschwindigkeit von der Knallgas-Zusammensetzung fortgeschoben werden nach höheren oder niederen Sauerstoff-Gehalten des Gases, je nachdem sich der Katalysator schneller oder langsamer mit Wasserstoff sättigt.

Kann der Katalysator auch als Sauerstoffpol wirken, wie dies bei lockeren Iridium der Fall ist, so kann bei höherem Sauerstoff-Gehalt des Gases noch ein zweites Maximum sich ausprägen.

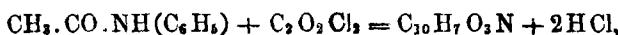
Allgemein läßt sich folgern, daß die größte katalysierende Wirkung des Kontaktes nicht dann zustande kommt, wenn Wasserstoff und Sauerstoff nach Maßgabe ihres Verbrauchs an einem absoluten Nullpol (d. h. elektrisch völlig neutralem) adsorbiert werden, sondern daß ein möglichst großes Wasserstoff- oder Sauerstoff-Potential frisch entwickelt werden muß, um auf die zutretenden Gase mit maximaler Geschwindigkeit zu wirken.

40. R. Stollé und M. Luther: Über die Einwirkungsprodukte von Oxalylchlorid auf Säure-anilide.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. Januar 1920.)

Oxalylchlorid¹⁾ ($\frac{1}{4}$ Mol.) und Acetanilid (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff-Lösung wurden etwa 15 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Das in fast quantitativer Ausbeute unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (2 Mol.) sich abscheidende, gelblich gefärbte Reaktionsprodukt:



krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadelchen, die unter vorheriger Erweichung nicht ganz scharf bei 143° schmelzen. Bei höherem Erhitzen tritt nach und nach Gasentwicklung und Dunkelfärbung auf.

0.2206 g Sbst.: 14.1 ccm N (14.5° , 734 mm). — 0.2368 g Sbst.: 15.05 ccm N (11° , 737 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 7.37. Gef. N 7.24, 7.21.

Ziemlich schwer löslich in Äther. Charakteristisch ist die Rotfärbung, die beim Eintragen in starke Kalilauge entsteht, aber schon beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Eisenchlorid gibt weder in alkoholischer noch in wäßriger Lösung eine Färbung. Eine Lösung des Körpers in Tetrachlorkohlenstoff nimmt mit dem gleichen Mittel verdünntes Brom unter Entfärbung auf.

Der Versuch war unternommen worden zur Gewinnung von Acetyl-oxanilsäurechlorid als Ausgangsmaterial zur Darstellung

¹⁾ Für erneute Überlassung von Oxalylchlorid sei auch an dieser Stelle der Badischen Anilin- und Soda-fabrik bestens gedankt.