

dunsten der Lösung krystallisiert reine Phenylborsäure in schneeweißen, mehrere Zentimeter langen, zu pinselähnlichen Büscheln vereinten Nadeln aus. Durch nochmaliges Kochen der Mutterlauge mit dem Rückstand gewinnt man weitere Mengen der Verbindung.

Bezüglich der Eigenschaften der Phenylborsäure fanden wir alle Angaben von Michaelis in weitgehendem Maße bestätigt: Wie schon Michaelis angibt, geht die Phenylborsäure teilweise schon bei längerem Stehen an der Luft, vollständig im Vakuum über Phosphorpentoxyd unter Wasserverlust in Phenyl-boroxyd, $C_6H_5 \cdot BO$, über, das sich so in vollkommener Reinheit darstellen läßt. Es reagiert ebenso wie die Phenyl-borfluoride sehr lebhaft mit Organomagnesiumverbindungen aller Art. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, auf diese Weise zu gemischten Borarylen bezw. Bor-alkyl-arylen, sowie zum Cyclopentamethylen-phenyl-bor zu gelangen, und bitten unsere HHrn. Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

147. K. A. Hofmann: Über die Wirkungsweise des Platins bei der Sauerstoff-Wasserstoff-Katalyse und über die Verwendung von Titanschwefelsäure zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1922.)

In den vorausgehenden¹⁾ Mitteilungen habe ich nachgewiesen, daß ein mit wäßrigen sauren Elektrolyten benetzter Platinkontakt die Wasserbildung aus Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen in der Weise bewirkt, daß am Platin als Wasserstoffpol die zutretenden Sauerstoffmoleküle zu Wasser reduziert werden. Bei genügender Zutrittsmöglichkeit für den Sauerstoff steigt demnach die Geschwindigkeit der Wasserbildung mit dem Grade der Aktivierung des Wasserstoffs am Platin.

Besonders günstig wirkt hierfür nicht, wie man a priori meinen sollte, eine vorausgehende Wasserstoff-Beladung, sondern eine ausgiebige Sättigung der Platinoberfläche mit Sauerstoff. Dieser wird durch den Wasserstoff des nachfolgenden Gasgemisches schnellstens beseitigt und so ein frischer Wasserstoffpol von besonderer Wirksamkeit gebildet.

¹⁾ B. 53, 298 [1920] und 55, 573 [1922].

Wie nun der aktivierte Wasserstoff bezw. seine Atome die Sauerstoffmoleküle reduzieren, ob unmittelbar zu Wasser oder mittelbar über das Wasserstoffperoxyd hinweg, das läßt sich aus den bisherigen Versuchen, die sich auf Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten und von Potentialen während der Katalyse erstreckten, nicht ersehen. Dafür gewähren einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieses Vorgangs die am Schluß meiner früheren Mitteilung¹⁾ nur kurz erwähnten Beobachtungen an platiniierten Tonrohren in Titansulfat-Lösung.

Damals gelang es nicht, die Bildung von Wasserstoffperoxyd nachzuweisen, sondern es trat nur die Reduktionswirkung des Platin-Wasserstoff-Poles gegen das Titansulfat hervor. Zahlreiche neue Versuche haben indes gezeigt, daß auch Wasserstoffperoxyd auftreten kann, und zwar unter Bedingungen, die den Schluß rechtfertigen, daß die Wasserbildung stufenweise verläuft nach: 1. $O_2 + 2H = O_2H_2$ und 2. $O_2H_2 + 2H = 2H_2O$.

Unter normalen Bedingungen erfolgt die Reduktion von H_2O_2 zu H_2O unmeßbar schnell, wie dies auch H. Wieland²⁾ annimmt, so daß Wasserstoffperoxyd nach außen gar nicht in Erscheinung tritt und auch am Kontakt selbst sich wesentlich nur das Wasserstoffpotential ausprägt³⁾. Auch M. Bodenstein⁴⁾ kam schon früher zu dem Schluß, daß die Wasserbildung aus dem in oder am Platin gelösten Gase mit fast unendlicher Geschwindigkeit vor sich geht. Besonders ungünstig für den Nachweis des Wasserstoffperoxydes ist hier noch die außerordentlich große Zersetzbarkeit am Platin, die nach F. Haber⁵⁾ auf dem Vorhandensein von im Platin gelöstem oder damit gebundenem Sauerstoff beruht.

Wie im Folgenden gezeigt wird, läßt sich trotzdem Wasserstoffperoxyd nachweisen:

1. Wenn die reduzierende Kraft des Platin-Wasserstoff-Poles anomal vermindert wird,
2. wenn die den Pol umgebende Flüssigkeit reichlich Sauerstoff gelöst enthält,
3. wenn der Pol möglichst frei von Platinoxiden ist.

Doch sind im günstigsten Falle die Mengen des gebildeten Wasserstoffperoxydes außerordentlich gering und eben nur durch

¹⁾ B. 55, 587 [1922].

²⁾ B. 54, 2353 [1921].

³⁾ B. 55, 580 [1922].

⁴⁾ Ph. Ch. 46, 725.

⁵⁾ siehe hierzu auch Th. Bornemann in Nernst-Festschrift [1912], Verlag W. Knapp, Halle.

die höchstempfindliche Titanreaktion nachweisbar; dazu erfolgt sein Auftreten nur stellenweise und mehr zufällig, so daß hierdurch eine Beeinflussung der reduzierenden Wirkung des Platin-Wasserstoff-Poles gegen äußere Objekte praktisch nicht in Frage kommt¹⁾.

Sehr schön und augenfällig läßt sich mit der neuen Versuchsanordnung zeigen, daß die Katalysen beschleunigende Wirksamkeit der Vorbeladung mit Sauerstoff auf der schnellen Umladung zu einem besonders aktiven Wasserstoff-Pol beruht, und daß dieser Vorgang durch galvanische Platinierung auf dem Metall sehr begünstigt wird. Die Bildung des charakteristisch bräunlich-violetten Titan(3)-Sulfates läßt die reduzierende Tätigkeit des Wasserstoffpoles verfolgen und zeigt das Überhandnehmen des Wasserstoffs über den Sauerstoff an. Solange der letztere mit voller Geschwindigkeit zum Kontakt treten und diesen nach der Gleichung $O_2 + 4H = 2H_2O$ depolarisieren kann, bleibt die Titan(3)-Färbung aus, und dann liegt auch das Maximum der Wasserbildungs-Geschwindigkeit vor.

Beschreibung der Versuche.

Die Anordnung besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel die plattinierte Marquardtsche Tonröhre und das Gaszuführungsrohr enthält, während der andere Schenkel als Steigrohr dient. Die einzufüllende Titansulfat-Lösung wird bereitet durch Abrauchen von 10 g Titansäure mit 20 ccm konz. SO_4H_2 und darauffolgendes Lösen in 1 l 15-proz. Schwefelsäure. Damit sich nicht später auf dem Kontakt ein störender Absatz von hydratischem Titandioxyd bildet, wird die Lösung vorher einige Stunden bei 50° geschüttelt und dann blank filtriert. Diese Flüssigkeit gibt mit dem $\frac{1}{100}$ ihres Volumens an 1-proz. H_2O_2 intensiv rötlichgelbe Färbung, die auch in Gegenwart eines plattinierten Rohres tagelang bestehen bleibt. Die einmal gebildete Titanperoxyd-Verbindung ist demnach gegen den Platinpol als solchen beständig, weshalb das Verschwinden der Gelbfärbung nicht auf katalytischer Zersetzung, sondern nur auf Reduktion oder Oxydation beruhen kann. Ozon oder anodischer Sauerstoff geben keine Gelbfärbung und reduzierte Titan(3)-Lösung färbt sich an der Luft trotz Autokydation nicht, sondern wird nur entfärbt. Eine Gelbfärbung beruht demgemäß stets auf der Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd und nicht auf anderweitigen Ursachen.

¹⁾ dagegen R. Willstätter, B. 51, 767 [1918] und 54, 113 [1921].

Um die Geschwindigkeit der Wasserbildung beurteilen zu können, wird im Folgenden stets die Zeit t in Minuten angegeben, die verstreicht, während die Flüssigkeit infolge der Verminderung des Gasvolumens am Kontaktrohr von 1 cm auf 3 cm emporsteigt. Diese Angaben sind genauer, als wenn man von Anfang der Reaktion an zählt, wo die Flüssigkeit den unteren Saum des Kontaktrohres berührt, weil der Meniscus zwischen Glaswand und Kontaktrohr diesen Anfangspunkt schwer bestimmen läßt. Auch stellt sich die für die Katalyse jeweils charakteristische Geschwindigkeit nicht sofort ein, weil zunächst die Vorbeladung beseitigt werden muß, und besonders deshalb, weil der stationäre Zustand der Diffusion von Wasserstoff und Sauerstoff durch die benetzende Flüssigkeitshaut erst nach etwa 1—2 Min. erreicht wird. Eine beträchtliche Änderung des Verhältnisses von O_2 zu H_2 im Gasraum ist innerhalb des angegebenen Messungsbereiches ausgeschlossen.

Die Zusammensetzung des Gases wird nur durch den Volumenprozentgehalt an Sauerstoff bezeichnet, der Rest bedeutet dann den Wasserstoffgehalt, z. B. $O_2 = 16$ bedeutet 16 Vol.-Proz. O_2 und 84 Vol.-Proz. H_2 .

Alle Angaben beziehen sich auf die Zimmertemperatur¹⁾ von 18—21°.

I.

Marquardtsches Tonrohr durch Eintauchen in 5-proz. Platinchlorid-Lösung und starkes Glühen hellgrau metallisch platinert, Länge des Rohres 11 cm, äußerer Durchmesser 1.1 cm, innerer 0.8 cm, Oberfläche ohne die Poren 60 qcm, Gesamtmenge des Platins 0.4 g. 1 cm der Kontaktlänge entspricht 4.4 ccm Gasraum.

Wie schon früher²⁾ nachgewiesen wurde, sind die von einem solchen Kontakt adsorbierten Mengen O_2 bzw. H_2 sehr klein. Gefunden wurde hier bei 60 qcm äußerer Oberfläche nach vorausgegangener Wasserstoff-Sättigung eine Volumenabnahme des zugeführten Sauerstoffs von 0.66 ccm. Diese setzt sich zusammen aus dem Volumen des adsorbierten Sauerstoffs $= O$ plus dem Volumen des vom adsorbierten Wasserstoff verbrauchten Sauerstoffs $= \frac{1}{2} H$. Mithin ist $O + \frac{1}{2} H = 0.66$ ccm, worin der Wasserstoff $= H$ wahrscheinlich den Hauptteil ausmacht.

¹⁾ Wie schon M. Bodenstein fand (loc. cit.) und wir stets bestätigen konnten, ist der Temperaturkoeffizient dieser Knallgas-Katalyse so klein (ca. 1—2%), daß Schwankungen von 2—3° hier wirkungslos sind.

²⁾ B. 55, 576 [1922.]

Die adsorbierte Sauerstoffmenge ist demnach so gering, daß man nicht annehmen kann, sie beteilige sich selbst noch an der späteren Katalyse. Sie befördert aber, wie loc. cit. erörtert wurde, die Betätigung des nachfolgenden Wasserstoffs sehr stark sowohl dadurch, daß sie oxydativ die Oberfläche von Verunreinigungen säubert, die bekanntlich schon in äußerst geringer Menge die Katalyse stören, als auch dadurch, daß sie am Anfang der Katalyse den Wasserstoff anzieht und so durch chemische Kräfte die physikalische Adsorption zunächst unterstützt.

So wurde z. B. die zur Katalyse von 8.8 ccm Gas ($O_2 = 16\%$ mit $H_2 = 84\%$) erforderliche Zeit t (siehe vorhin die nähere Erläuterung) nach Vorbeladung mit gasförmigem Sauerstoff = 10 Min. gefunden, bei zweimaliger Füllung mit demselben Gas aber $t = 35$ Min.; nach anodischer Sauerstoff-Beladung für $O_2 = 14\%$ erstmalig $t = 5$, zweimalig $t = 50$.

Durch den Wasserstoff-Überschuß des zuerst katalysierten Gases wird demnach die Wirksamkeit des Kontaktes sehr vermindert, wie dies schon früher¹⁾ ausführlicher gezeigt werden konnte. Für Knallgas $O_2 = 33.3\%$ ist diese Änderung weit geringer, nämlich von erstmalig $t = 6$ zu zweimalig $t = 8$ oder von $t = 7$ auf $t = 10.5$.

Was nun die Bildung von Wasserstoffperoxyd anlangt, so ist hierzu bei unserer Versuchsanordnung die Möglichkeit vorauszusehen; denn es ist bekannt, daß molekularer Sauerstoff an einer Wasserstoff entwickelnden Kathode teilweise zu Wasserstoffperoxyd reduziert wird, und Franz Fischer u. O. Priß haben an amalgamierten Gold-Elektroden mit einem Sauerstoffdruck von 100 Atm. ansehnliche Ausbeuten erzielt; aber das Wasserstoffperoxyd kann durch seine Hauptreaktionen:

1. $H_2O_2 + O = H_2O + O_2$
2. $2H_2O_2 + \text{Katalysator} = 2H_2O + O_2$
3. $H_2O_2 + 2H = 2H_2O$

so schnell weiter verändert werden, daß es sich selbst durch die höchstempfindliche Titanreaktion nicht nachweisen läßt.

Die störende Wirkung von 1) hindert den Nachweis, wenn man zum Platinkontakt nach Vorbeladung mit Wasserstoff reinen Sauerstoff zutreten läßt oder wenn man bei dauernder Beladung mit Wasserstoff am Kontakt anodisch²⁾ Sauerstoff entwickelt. In beiden Fällen oxydiert der überschüssige Sauerstoff das Wasserstoffperoxyd, ehe die Titanfärbung erkennbar wird.

¹⁾ B. 53, 298 [1920].

²⁾ Dies wurde stets in der Weise vorgenommen, daß der Kontakt mit dem $+$ -Pol eines Doppelakkumulators = 4 Volt verbunden und als Kathode ein Platindraht in das Steigrohr unseres Apparates eingebracht wurde.

Die katalytische Zersetzung nach 2) wird bekanntlich durch Platinoxide sehr beschleunigt, darum zeigt sich nach anodischer Aufladung des Kontaktes weder bei Knallgas noch bei wasserstoffreicheren Gemischen eine kennbare Spur von Wasserstoffperoxyd.

Die Reduktion nach 3) verläuft nach H. Wieland (loc. cit.) unmeßbar schnell; es kann deshalb kein Wasserstoffperoxyd sichtbar werden, so lange der am Kontakt aktivierte Wasserstoff im Überschuß über den in der Flüssigkeit gelösten molekularen Sauerstoff vorhanden ist. So versagte die Reaktion auf Wasserstoffperoxyd stets nach vorheriger Katalyse von Gasgemischen mit weniger als 33% O_2 .

Bei tunlichster Einschränkung der so gekennzeichneten Störungen kann man aber die Gelbfärbung durch Wasserstoffperoxyd beobachten und zwar in der den Kontakt umgebenden Flüssigkeit in Form von Ringen oder Flecken.

Hierzu müssen Flüssigkeit und Kontakt mit Sauerstoff gesättigt sein durch Vorbeladung mit dem Gas (nicht durch anodische Polarisation wegen der hierdurch gebildeten Platinoxide, s. o.) und Knallgas danach zutreten. Nach 2 Min. tritt ein schwach gelber Fleck auf, der sich oben am Kontakt ausbreitet und verstärkt, nach 10 Min. aber zusehends wieder verschwindet, weil dann die reduzierende Wirkung des Wasserstoffpols¹⁾ überwiegt. Bei wiederholter Knallgas-Füllung wird diese Reduktionswirkung schwächer, und demgemäß bleibt die Gelbfärbung beständiger.

Ist überschüssiger Wasserstoff vorhanden, wie bei $O_2=5-11$, dann verschwindet die zunächst sich zeigende Gelbfärbung naturgemäß früher wieder als bei Knallgas, und statt ihrer tritt schließlich von $t=50$ Min. an die bräunlich-violette Farbe des Titan(3)-Sulfates in deutlichen Zonen oder Schlieren vom Kontakt ausgehend hervor.

Auch mit reinem Wasserstoff kann man nach Vorbeladung mit Sauerstoffgas deutliche Spuren von Wasserstoffperoxyd erhalten, wenn man den Zutritt des Wasserstoffs mechanisch so erschwert, daß er nicht sogleich seine Reduktionskraft voll entfaltet. Hierzu nähert man das Kontaktrohr der Glaswand des U-Rohres so, daß zwischen beiden die Flüssigkeit capillar emporgezogen wird. Nach einigen Minuten zeigen sich dann gelbe Flecken zwischen Rohr und Glaswand, die aber bald wieder verschwinden,

¹⁾ Daß auch bei Knallgas-Füllung der mit Sauerstoff vorbeladene Platinkontakt sehr bald zu einem ausgeprägten Wasserstoffpol wird, ist schon früher von mir gezeigt worden: B. 55, 580 [1922].

um schließlich einer ausgebreiteten Reduktionsfarbe Platz zu machen.

Es ist vorauszusehen, daß diese Reduktion zu Titan(3)-Sulfat sich zeigen muß, wenn Gemische mit überschüssigem Wasserstoff ohne Zwischenbeladung mit Sauerstoff wiederholt zum Kontakt treten; aber auffallend ist der Befund, daß 1) diese Reduktion erst nach etwa 30 Min. deutlich wird, und noch auffallender ist es, daß 2) solche Gemische nach gründlicher anodischer Sauerstoff-Beladung des Kontaktes viel früher, meist schon nach 12 Min. starke Reduktionsfärbung hervorrufen, die aber nach 1 Stde. wieder völlig verblaßt.

Auf Grund der früheren Ergebnisse erklärt sich dieses an sich unerwartete Verhalten sehr einfach: Der Wasserstoff wird am Platin besonders kräftig aktiviert nach vorausgegangener gründlicher Sauerstoff-Sättigung, und diese besondere Wirksamkeit verschwindet im Verlaufe stundenlanger Wasserstoff-Beladung.

Das Abblassen der Reduktionsfärbung bei 2) ist auf die allmähliche Oxydationswirkung der bei der anodischen Aufladung gebildeten Platinoxyde in den tieferen Schichten des Kontaktes zurückzuführen.

Zwischen dem Auftreten der gelben bzw. braunvioletten Färbung und der Katalysengeschwindigkeit besteht nun ein einfacher, leicht verständlicher Zusammenhang: Die Gelbfärbung verrät einen Überschuß an Sauerstoff bei verminderter Betätigung des Wasserstoffs, die Braunviolettffärbung dagegen weist auf einen Mangel an Sauerstoff hin, bei normaler oder starker Wasserstoffwirkung. Beide müssen ausbleiben, wenn der Sauerstoff genügend schnell aufgenommen wird, um auch den vollaktiven Wasserstoffpol so weit zu depolarisieren, daß dieser nicht auf das Titansulfat wirken kann. Letzteres sind aber auch die Bedingungen zu schnellster Katalyse des Gasgemisches, und so ist zu erwarten, daß bei maximaler Geschwindigkeit sich keinerlei Färbung zeigt.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit (nach Beladung mit Sauerstoffgas) von der Zusammensetzung des Gasgemisches zeigt die folgende Reihe:

$$\text{O}_2 = 5, t = 25 \mid \text{O}_2 = 11, t = 21 \mid \text{O}_2 = 15, t = 15 \mid \text{O}_2 = 16.5, t = 10 \\ \text{O}_2 = 33.3, t = 6.$$

Wie schon früher¹⁾ gefunden wurde, liegt demnach hier das Optimum bei der Zusammensetzung des Knallgases, was aber nicht für alle Platinmetall-Kontakte gilt (siehe das Folgende).

¹⁾ B. 53, 308 [1920].

II.

Marquardtsches Tonrohr wie bei I vorbereitet, aber danach galvanisch mit einem grauschwarzen Überzug von Platin bedeckt, Länge des Rohres 9.7 cm, äußerer Durchmesser 1.1 cm, innerer 0.8 cm, Oberfläche ohne die Poren 55 qcm, Gesamtmenge des Platins 0.35 g. 1 cm der Kontaktlänge entspricht 3.1 ccm Gasraum.

Auch hier sind trotz der galvanischen Platinierung die adsorbierbaren Mengen O_2 bzw. H_2 so gering, daß sie als Vorbeladung für die nachfolgende Katalyse von $O_2|H_2$ -Gemischen stöchiometrisch nicht in Betracht kommen.

Gefunden wurde nach 3-tägiger Wasserstoff-Beladung und folgender Sauerstoff-Füllung eine Volumenabnahme¹⁾ von 0.46 ccm, mithin $O + \frac{1}{2}H = 0.46$ ccm auf 55 qcm Oberfläche, wobei sicher der größere Teil auf den adsorbierten Wasserstoff zu setzen ist.

Der fördernde Einfluß der Sauerstoff-Vorbeladung zeigt sich auch hier deutlich, z. B. nach O_2 -Gas mit $O_2 = 18.5\%$ $t = 6$ Min., bei wiederholter Füllung mit demselben Gas $t = 29$ Min.; mit $O_2 = 8\%$ $t = 22$ Min., bei wiederholter Füllung $t = 32$ Min. Für Knallgas ist diese Verschiebung geringer, nämlich von $t = 9$ Min. auf $t = 11$ Min., weil hier die ursprüngliche Sauerstoffmenge nach Ablauf der ersten Gasfüllung nur um den durch Diffusion des gelösten Sauerstoffs bedingten Betrag vermindert wird.

Für das Auftreten von nachweisbaren Mengen Wasserstoffperoxyd sind hier die Bedingungen ungünstiger als bei I, weil durch die galvanische Platinierung die reduzierende Tätigkeit des Wasserstoffs nach: $H_2O_2 + 2H = 2H_2O$ gesteigert und auch die Katalyse nach: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ befördert wird. Insbesondere muß bei anodischer Sauerstoff-Beladung an dem lockeren Platin die Bildung der das Wasserstoffperoxyd zersetzenden Platinoxyde reichlicher stattfinden als am metallisch glänzenden Platin bei I. Deshalb zeigt II nach anodischer Beladung weder mit Knallgas noch mit wasserstoff-reicheren Gemischen auch nur spurenweise Gelbfärbung.

Dagegen läßt sich nach Beladung mit Sauerstoffgas bei Gemischen von 7—33% O_2 ganz oben unter dem Meniscus öfter die Gelbfärbung wahrnehmen und bei Knallgas besonders nach wiederholter Füllung, weil hier die zersetzenden Platinoxyde fortfallen und nach längerem Verlauf der Katalyse die reduzierende Kraft des Wasserstoffpoles nachläßt.

Daß nach Behandlung von Gasgemischen mit überschüssigem Wasserstoffgehalt bei erneuten Füllungen, mit Gemischen verschie-

¹⁾ Die hier gefundenen Werte sind erheblich größer als die früher, B. 55, 576 [1922], bestimmten, weil hier die Platinierung eine stärkere und auch die Porosität der Rohre eine höhere ist.

dener Zusammensetzung niemals kenntliche Mengen von Wasserstoffperoxyd auftreten, erklärt sich wie bei I einfach aus dem Mangel an dem in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff.

Tritt reiner Sauerstoff, sei es gasförmig oder bei anodischer Entwicklung, zu dem mit Wasserstoff vorbeladenen Kontakt, so kann wie bei I kein Wasserstoffperoxyd hervortreten, weil bei dem geringen Lösungsvermögen des Platins für Wasserstoff der Sauerstoff in so großem Überschuß zutritt, daß die oxydative Zerstörung¹⁾ nach $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ überhand nimmt.

Es ist vor auszusehen, daß bei überschüssigem Wasserstoff infolge der galvanischen Platinierung hier die Reduktionsfärbung von Titan(3)-Sulfat viel früher, meist schon nach 3 Min. und weit kräftiger einsetzt als bei I; ja es kann sogar Knallgas trotz vorhergegangener Sauerstoff-Beladung zeitweise die Reduktionswirkung geben, weil das lockere Platin die Aktivierung des Wasserstoffs befördert, und es ist klar, daß wie bei I die Reduktion begünstigt wird durch wiederholte Behandlung mit Gasen von überschüssigem Wasserstoffgehalt, weil dann die Flüssigkeit keinen gelösten Sauerstoff mehr enthält.

Es muß aber wie bei I auffallen, daß sehr kräftige, nämlich anodische Sauerstoff-Sättigung die Reduktionswirkung bei nachfolgender Katalyse von Gasen mit $\text{O}_2 = 4$ bis $\text{O}_2 = 16\%$ beschleunigt, während bei der minder starken Voraussättigung mit gasförmigem Sauerstoff die Reduktion in der Regel ausbleibt.

Auch hier folgt die Bestätigung des schon früher wiederholt betonten Satzes: Der Wasserstoff wird um so wirksamer, je ausgiebiger das Platin zuvor mit dem Sauerstoff gesättigt worden ist. Dies gilt wenigstens so lange, als nicht durch übermäßige anodische Polarisierung größere Mengen von Platinoxyden gebildet worden sind.

Das Auftreten der Reduktionsfärbung, so lange noch reichlich Sauerstoff im überstehenden Gase vorhanden ist, zeigt hier wie bei I an, daß die depolarisierende Wirkung des Sauerstoffs aus irgend einem Grund hinter dem normalen Gang zurückbleibt, und dies hat ein Herabsinken der Katalysengeschwindigkeit zur Folge. Bei maximalen Werten der letzteren bleibt die Flüssigkeit farblos, bis der Sauerstoff verbraucht ist.

¹⁾ Schüttelt man aber Palladiumwasserstoff mit Wasser und Luft in einer geräumigen Flasche, so entstehen bekanntlich namhafte Mengen von Wasserstoffperoxyd, weil hier ein ausgiebiger Vorrat von Wasserstoff zugegen ist und das nach $\text{O}_2 + 2\text{H} = \text{H}_2\text{O}_2$ gebildete Peroxyd mechanisch genügend schnell fortgespült wird, um, wenn auch nur in untergeordneter Menge, der weiteren Reduktion zu entgehen.

Die Abhängigkeit der zur Katalyse von 6,2 ccm Gas erforderlichen Zeit (nach Beladung mit Sauerstoffgas) von der Zusammensetzung des Gasgemisches zeigt die Reihe:

$$\begin{array}{l} \text{O}_2 = 8, t = 22 \mid \text{O}_2 = 13, t = 12.5 \mid \text{O}_2 = 15, t = 11 \mid \text{O}_2 = 16, t = 10 \\ \text{O}_2 = 17.5, t = 8 \mid \text{O}_2 = 18.5, t = 6 \mid \text{Knallgas}, t = 9. \end{array}$$

Danach liegt hier das Optimum erst bei höherem Wasserstoffgehalt als dem Knallgas zukommt, doch sind diese Messungen wegen der oftmals wechselnden verschiedenartigen Beanspruchung des Kontaktes im Laufe der Versuche nicht so sicher wie die früher¹⁾ ausgeführten, nach denen das Optimum beim Knallgas liegt. Jedenfalls ist bei nicht zu geringem Sauerstoffgehalt die Katalysengeschwindigkeit nur wenig abhängig von der prozentischen Zusammensetzung, wie dies M. Bodenstein schon früher (loc. cit.) mit anderer Versuchsanordnung gefunden hat.

Zusammenfassung.

Es ergibt sich aus dieser Mitteilung, daß mit Platinkontakten sichtbare Mengen von Wasserstoffperoxyd bei der Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen in der umgebenden Säure aus dem in der Flüssigkeit gelösten molekularen Sauerstoff und dem am Platin aktivierten Wasserstoff nur dann auftreten, wenn diese Aktivierung nachläßt.

Es ist sehr wahrscheinlich, ja vielleicht als eine Denknötwendigkeit anzunehmen, daß auch die normale Knallgas-Katalyse über die zwei Stufen 1. $\text{O}_2 + 2\text{H} = \text{H}_2\text{O}_2$ und 2. $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H} = 2\text{H}_2\text{O}$ hinwegläuft, aber bei guter Wirksamkeit des Wasserstoffpols ist die Reaktionsgeschwindigkeit nach 2. so groß, daß kein Wasserstoffperoxyd nach außen treten kann. Spezifische Reduktionswirkungen von seiten des höchstens in Spuren frei werdenden Wasserstoffperoxydes gegen dritte Objekte sind unter keinen Umständen zu erwarten. Zudem ist das Reduktionspotential²⁾ des Wasserstoffperoxydes weit geringer als das Potential des am Platin aktivierten Wasserstoffs. Demgemäß kann nur dieses nach außen hin kräftig reduzierend wirken.

Für präparative oder sonstige Arbeiten, wo Reduktionen mit aktiviertem Wasserstoff vorgenommen werden, möchte ich empfehlen, die für maximale Reduktionswirkung günstigsten Bedingungen vor oder während des Versuches mit Hilfe der hier gebrauchten sauren Titansulfatlösung zu ermitteln bzw. den Verlauf zu kontrollieren, weil man an der charakteristisch violettbraunen Titan(3)-Sulfat-Lösung die Tätigkeit des Systems gut verfolgen kann. Auch ist zu erwarten, daß das reduzierte Titan in manchen Fällen die Reduktionswirkung vermittelnd befördern und regulieren wird, wie ja vorher reduzierte Titan-Lösungen schon öfter mit Erfolg als Reduktionsmittel gebraucht worden sind.

¹⁾ B. 53, 308 [1920].

²⁾ Bornemann, Das Reduktionspotential des Wasserstoffperoxydes, Nernst-Festschrift [1912], S. 119.