

# 169. K. A. Hofmann: Die Knallgas-Katalyse an Platinmetallen (V. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 5. April 1923.)

Nach früheren<sup>1)</sup> Versuchen findet an säure-wasser-benetzten, vorher geglühten Platin- oder Palladium-Kontakten die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in der Weise statt, daß der am Metall aktivierte Wasserstoff die aus dem Gasraum hinzutretenden Sauerstoff-Moleküle zunächst zu Hydroperoxyd und dieses weiterhin zu Wasser reduziert, wobei aber der letztere Vorgang so schnell verläuft, daß bei voller Tätigkeit des Wasserstoffpoles die Konzentration des Hydroperoxydes unterhalb der nachweisbaren Grenzen bleibt.

Demgemäß wird die Geschwindigkeit der Vereinigung von  $O_2$ - $H_2$ -Gemischen gesteigert durch alle Umstände, welche die Sättigung des Metalls mit aktiviertem, d. h. metallisch-atomistischem<sup>2)</sup> Wasserstoff begünstigen. Auffallenderweise ist aber hier nicht eine vorausgehende Wasserstoff-Beladung des Kontaktes förderlich, sondern eine etwa 24 Std. währende Bedeckung mit gasförmigem Sauerstoff, der hierbei indes nur in so geringen Mengen vom Metall aufgenommen wird, daß die durch ihn erzeugbare Wassermenge verschwindend klein ist neben dem Wasserstoff-Sauerstoff-Umsatz aus dem nach der Vorbeladung eingeführten Gasmisch. Dieses beseitigt auch bei höheren Sauerstoff-Konzentrationen (sicher noch bei 33%  $O_2$ ) die sehr geringen aus der Vorbeladung stammenden Sauerstoffmengen am Kontakt schnellstens und schafft, wie eingehende Potentialmessungen ergeben, den wirksamen Wasserstoffpol. Sein Potential liegt während der Katalyse dem eines gesättigten Wasserstoffpoles beträchtlich näher als bei dem gleichen Gasmisch nach vorausgegangener Wasserstoff-Beladung.

Zur Erklärung dieser erhöhten Wasserstoff-Tätigkeit nach Sauerstoff-Beladung oder, was dasselbe heißt, dieser im Vergleich zur Sauerstoff-Vorbeladung ungünstig wirkenden Wasserstoff-Vorbeladung genügt nicht die Annahme, daß der Sauerstoff während der Vorbeladung organische Verunreinigungen am Kontakt, wie z. B. Fett, verbrennt und so die wirksame Oberfläche reinigt; denn die Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung steigt auch an dem mit Wasserstoff vorgesättigten Kontakt bei wiederholter Nachfüllung von Knallgas, obwohl hierbei kein überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, um solche Verunreinigungen zu verbrennen, und obwohl hier der Kontakt wiederholt mit der Flüssigkeit bedeckt wird, die solche Beimengungen enthalten könnte.

Es handelt sich vielmehr um eine direkte Schwächung der katalysierenden Kraft des Kontaktes durch Wasserstoff-Vorbeladung bzw. um eine direkte Stärkung durch Sauerstoff-Vorbeladung in dem Sinne, daß ein älterer Wasserstoffpol bei Bedeckung mit dem Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch eine geringere Konzentration an aktivem, d. h. chemisch und elektromotorisch wirksamem Wasserstoff annimmt als ein nach Sauerstoff-Beladung unter dem Einfluß des Gasmisches entstandener frischer Wasserstoffpol.

Erklären läßt sich diese merkwürdige Tatsache wohl am einfachsten durch die Annahme, daß bei längerer Wasserstoff-Beladung (etwa 24 Std.)

<sup>1)</sup> B. 53, 298 [1920], 55, 573, 1265 [1922].

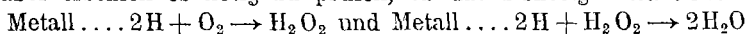
<sup>2)</sup> siehe F. Foerster, Elektrochemie, 3. Auflage, S. 190.

am Platin und Palladium sich stabilere Hydride<sup>3)</sup> von relativ geringer reduzierender und elektromotorischer Wirksamkeit ausbilden, die während der verhältnismäßig kurzen Beobachtungszeit (etwa 50 Min.) der Katalyse nur teilweise verschwinden und die wirksame Oberfläche des Metalls beeinträchtigen. Neben diesen trägen Hydriden, und mit ihnen im langsam sich einstellenden Gleichgewicht, ist an dem mit Wasserstoff gesättigten Platin oder Palladium auch metallisch atomistischer Wasserstoff vorhanden, der den Sauerstoff des zugeleiteten Gasgemisches reduziert und aus dem Wasserstoff des letzteren wieder ergänzt wird, wogegen die Hydride sich nur langsam an diesem Vorgang beteiligen. Indem die trägen Hydride die verfügbare wirksame Oberfläche des Metalles teilweise beschlagnahmen, vermindern sie die zur Ausbildung des wirksameren, metallisch aktiven Wasserstoffs fähige Oberfläche, so daß dessen Konzentration kleiner wird als an einem Wasserstoffpol, dessen ganze metallische Oberfläche mit atomistisch aktivem Wasserstoff gesättigt ist. Durch diese Beschränkung der den Wasserstoff aktivierenden Oberfläche von seiten der trägen Hydride muß die Katalyse des  $O_2$ - $H_2$ -Gemisches verlangsamt werden. Bei wiederholter Beladung mit Knallgas und damit verbundener längerer Dauer der Katalyse werden allmählich diese Hydride verbraucht, und damit wird die wirksame Oberfläche verbessert, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt, wie frühere und folgende Versuche zeigen.

Die Beseitigung der störenden Hydride erfolgt naturgemäß vollständig durch Sauerstoff-Beladung und es kommen dann (bei etwa 24-stündiger Bedeckung) die potentialbestimmenden und sehr reaktionsfähigen Primäroxide<sup>4)</sup> (vom Platin, weniger vom Palladium) zustande, die beim Zutreten eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches vom Wasserstoff sofort reduziert werden (wobei die chemische Anziehung von Primäroxid auf Wasserstoff dessen Aufnahme am Kontakt beschleunigen mag), so daß die gesamte Oberfläche des Kontaktes als frisch reduziertes Metall bloßgelegt wird, das sich schnellstens mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen beladet, die den Sauerstoff des Gasgemisches reduzieren und aus dem Gasraum nachgeschafft werden. Haben die Primäroxide Zeit, sich in die Daueroxide von Platin oder Palladium zu verwandeln, was im Laufe mehrerer Tage schon bemerklich wird, oder wird der Kontakt durch anodische Polarisierung mit Oxyden überladen, so kann hierdurch eine ähnliche Verschlechterung der katalytischen Wirksamkeit eintreten, wie sie vorhin den Hydriden zugeschrieben wurde.

Um den Einfluß der Vorbeladung noch gründlicher als bisher kennen zu lernen und dabei auch den Einfluß der sauren oder alkalischen Reaktion der den Kontakt benetzenden Flüssigkeit festzustellen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Dabei erschien es nötig zu prüfen, ob das bisherige Reaktionsschema:



<sup>3)</sup> Auf die Bildung von Hydriden an metallischen Kathoden schließt man auch aus den Beobachtungen der Überspannung, siehe F. Foerster, loc. cit., S. 316. Daß der Wasserstoff in das Metall zunächst in einer »Übergangsform« eintritt, die sich, nachdem das Gas in größeren Mengen okkludiert ist, in eine andere stabilere Form umwandelt, folgern Earle A. Harding und D. P. Smith auf Grund von elektrischen Widerstandsmessungen, siehe Am. Soc. 40, 1508 [1918].

<sup>4)</sup> F. Foerster, loc. cit., S. 204. Diese Primäroxide gehen im Laufe mehrerer Tage in die stabilen, trägen, gewöhnlichen Oxyde über.

stets gilt, oder ob statt dessen auch der Vorgang:  $\text{Metall} \dots \text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  eintreten kann, d. h. ob auch ein aktiver Sauerstoffpol, auf die Wasserstoff-Moleküle wirkend, die Wasserbildung und damit die Knallgas-Katalyse bewirken kann.

Hierfür finden sich nach dem Früheren und nach dem Folgenden zwar am Platin und Palladium keine sicheren Anhaltspunkte, wohl aber am Iridium, dessen bisher weniger beachtete katalytische Wirksamkeit auch sonst besondere Beachtung verdient.

### Beschreibung der Versuche.

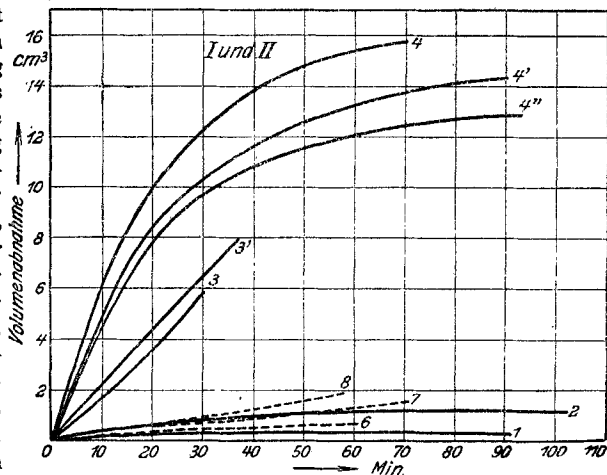
Die hierfür geeignete Anordnung ist schon früher<sup>5)</sup> beschrieben worden. Sie besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel zur Meßbürette für die Abnahme des Gasvolumens während der Katalyse ausgebildet ist, während der andere den Kontakt, den Gasraum und die Gaszuleitung enthält. Als Sperr- und Niveauflüssigkeit dient verd. Schwefelsäure bzw. Natronlauge von jeweils angegebener Konzentration. Der Kontakt besteht aus einem Marquardtschen porösen Tonrohr von 7 cm Länge, 1 cm äußerem und 0.8 cm innerem Durchmesser, also von rund 40 qcm Oberfläche (ohne das Porenvolumen). Das Metall wird durch Tränken mit Chloridlösung und mehrstündiges Glühen mit vollem Teclu-Brenner aufgebraunt. Die Menge des Metalls beträgt ungefähr 0.2 g.

Es ist zu beachten, daß hier stets durch starkes Glühen verdichtetes Metall verwendet wurde; denn lockeres und zumal galvanisch niedergeschlagenes schwarzes Metall kompliziert die Verhältnisse<sup>6)</sup>. Die Messungen sind zeichnerisch wiedergegeben, wobei als Abszissen die vom Beginn der Katalyse, d. h. vom Punkte der Gaseinfüllung, an laufende Zeit und als Ordinaten die durch die Katalyse bewirkte Abnahme des Gasvolumens eingesetzt ist. Als Temperatur kann gleichmäßig 20° gelten, da eine Schwankung um wenige Grade sich nicht bemerklich macht. Die Dauer der Vorbeladung mit O<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> beträgt, soweit nicht anders vermerkt wird, 24 Stdn.

#### I. Platin in 2-n. Schwefelsäure

(siehe die ausgezogenen Linien der Zeichnungen I und II).

Die Linie 1 bedeutet die Aufnahme von reinem O<sub>2</sub>-Gas nach H<sub>2</sub>-Beladung 2 die von reinem H<sub>2</sub>-Gas nach O<sub>2</sub>-Beladung. Beide zeigen in Übereinstimmung mit meiner früheren Angabe<sup>7)</sup>, daß die aus der Vorbeladung stammenden, während der Beobachtungsdauer umgesetzten Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmengen so gering sind, daß ihr Übergang in Wasser und der damit verbundene Verbrauch an H<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub> aus dem Gasraum die Volumenänderungen während der Knallgas-Katalyse, siehe 3, 3', 4, 4', 4'', nicht beachtenswert verschiebt.



<sup>5)</sup> B. 55, 575 [1922].

<sup>6)</sup> K. A. Hofmann und R. Ebert, B. 49, 2379 [1916]; B. 53, 306 [1920].

<sup>7)</sup> B. 55, 576 [1922].

Da nach 5 Min. bei  $H_2$ -Füllung nach  $O_2$ -Vorbeladung der Platin-Kontakt schon das normale Wasserstoff-Potential annimmt<sup>8)</sup>, muß in dieser Zeit der während der Vorbeladung aufgenommene Sauerstoff, den wir mit O bezeichnen, verschwunden sein und dafür schon der potentialbildende Wasserstoff (mit H bezeichnet) adsorbiert sein. Aus 2 folgt für 5 Min. die Volumenabnahme von 0.2 ccm, woraus sich ergibt:  $H + 2O = 0.2$  und aus 1 damit übereinstimmend  $O + \frac{1}{2}H = 0.1$

Der spätere Verlauf von 1 und 2 ist hier bedeutungslos, weil die Umladung des von der Vorbeladung stammenden Potentials in 5 Min. bis spätestens 10 Min. vollzogen ist (loc. cit.). Zudem wird der spätere Verlauf von 1 und 2 durch Diffusionsvorgänge, z. B. Lösung von  $O_2$  in der Sperrflüssigkeit bzw. Austritt von  $O_2$  aus dieser und Verbrauch dieses  $O_2$  am Kontakt, gestört und zwar im Sinne des Austeigens der Linie 1 und 2.

Die Geringfügigkeit der am Kontakt aufnehmbaren  $H_2$ - bzw.  $O_2$ -Mengen ist ein besonderer Vorteil der hier gebrauchten metallisierten Röhren, weil hierdurch der Kontakt befähigt wird, ohne größere Verzögerung sich der jeweiligen Zusammensetzung des Gases entsprechend zu betätigen und zu laden. Aus dieser Geringfügigkeit folgt angesichts des schnellen Verlaufes der Knallgas-Katalyse, cf. 4, daß Wasserstoff und Sauerstoff, sobald sie vom Kontakt aufgenommen sind, sich sofort zu Wasser umsetzen, was in Übereinstimmung mit M. Bodensteins<sup>9)</sup> Ergebnissen steht.

4 zeigt die Knallgas-Katalyse nach Sauerstoff-Beladung, 4' und 4'' bei wiederholter Knallgasfüllung ohne erneute Sauerstoff-Beladung, wobei aber die Krümmung der Linien von der mit der Volumenabnahme steigenden Flüssigkeitsbedeckung des Kontaktes beeinflusst wird und somit nur der anfängliche Verlauf bis etwa 10 ccm unmittelbar vergleichweisen Wert hat.

Man sieht die günstige Wirkung der Sauerstoff-Vorbeladung und daß diese Wirkung sich bei wiederholter Knallgasnachfüllung vermindert. Diese Verminderung rührt höchstwahrscheinlich davon her, daß die während des Ablaufes von 4 am Kontakt emporsteigende Flüssigkeit diesem störende Verunreinigungen zuführt, desgleichen während des Ablaufes von 4' usw. Als solche kommen Spuren von organischen Stoffen in Betracht, die auch bei reinsten Reagenzien sich kaum vermeiden lassen und die zwar das elektromotorische Potential<sup>10)</sup> nicht wesentlich beeinflussen, wohl aber die Adsorption des Sauerstoffs aus dem Gasraum beeinträchtigen; denn das Wasserstoff-Potential während der Katalyse (etwa +0.09 V, loc. cit.) wird bei wiederholter Knallgasfüllung zwar ein wenig verstärkt, und dennoch geht die Geschwindigkeit der Wasserbildung merklich zurück.

3 bedeutet Knallgas nach  $H_2$ -Vorbeladung und 3' erneute Knallgasfüllung unmittelbar nach 3. Der Vergleich von 3 mit 4 zeigt den ungünstigen Einfluß der  $H_2$ -Vorbeladung, der sich auch im Potential des Kontaktes (etwa +0.2 V, loc. cit.) ausdrückt und, wie die Entfernung vom Nullpunkt des normalen Wasserstoffpoles zeigt, eine im Vergleich mit 4 geringere Betätigung des Wasserstoffs während der Katalyse beweist. Diese Schädigung des Kontaktes durch  $H_2$ -Vorbeladung kann nicht allein auf störende organische Stoffe zurückgeführt werden; denn sie nimmt gemäß 3' bei wiederholter Knallgasfüllung ab, obgleich hier kein überschüssiger Sauerstoff verfügbar ist, um solche Beimengungen wegzuoxydieren. Sie beruht sehr wahrscheinlich auf der Gegenwart von verhältnismäßig trägen Hydriden, die während

<sup>8)</sup> loc. cit., S. 578.

<sup>9)</sup> Ph. Ch. 46, 725.

<sup>10)</sup> B. 55, 580 [1922].

der Katalyse langsam verbraucht werden, so daß das Katalysenpotential (loc. cit.) von  $+0.25$  V auf  $+0.19$  V und  $+0.12$  V sich verschiebt, indem der Kontakt sich dem normalen Wasserstoffpol (= Null) nähert, was einer zunehmenden Tätigkeit des Wasserstoffs am Pol entspricht, die dann eine beschleunigte Reduktion des Sauerstoffs und damit eine Zunahme der Katalysengeschwindigkeit zur Folge hat.

Daß die Knallgas-Katalyse am sauer-benetzten Platin-Kontakt in der Reduktion des molekularen, aus dem Gasraum zutretenden Sauerstoffs durch den am Kontakt aktivierten, d. h. metallisch-atomistischen Wasserstoff besteht, folgt besonders deutlich aus der reduzierenden Wirkung<sup>11)</sup> des Kontaktes gegen Titansulfat und aus der Bildung von Hydroperoxyd während der Katalyse. Bestünde dagegen diese Knallgas-Katalyse in einer Aktivierung des Sauerstoffs, so wären beide Erscheinungen unmöglich.

## II. Platin in 1-n. Natronlauge

(siehe die gestrichelten Linien der Zeichnung I).

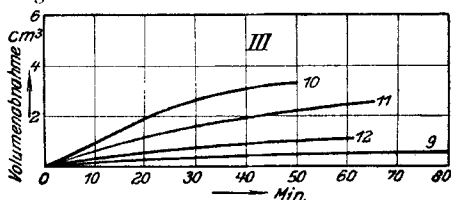
Hier bedeutet 8 Knallgas nach  $O_2$ -Vorbeladung, 6 die wiederholte Knallgasfüllung nach 8, und 7 Knallgas nach  $H_2$ -Vorbeladung.

Es ergibt sich, daß zwar  $O_2$ -Vorbeladung etwas günstiger wirkt als  $H_2$ -Vorbeladung und daß Wiederholung der Katalyse ohne erneute Vorbeladung die Geschwindigkeit vermindert, analog mit den Erscheinungen am sauren Platin-Kontakt, cf. I, aber die Geschwindigkeiten sind hier sehr viel kleiner als bei I. Demgemäß liegen auch die Katalysenpotentiale sehr viel weiter vom Normal-Wasserstoffpol ab (über  $+0.5$  V), so daß sich kein wirksamer Wasserstoffpol mehr ausbildet. Ob dagegen in Berührung mit Alkali sich ein allerdings nur schwach wirksamer Sauerstoffpol an Stelle des am sauren Kontakt maßgebenden Wasserstoffpols entwickelt, ist nicht klar zu erkennen, weil die meßbaren Geschwindigkeitswerte zu klein und damit auch zu unsicher sind. Wahrscheinlich wirkt hier die Bedeckung des Platins mit seinem trägen Oxyd hemmend auf die Knallgas-Katalyse (wie sich dies viel deutlicher am Iridium bei alkalischer Benetzung zeigen wird) und überlagert die am sauren Kontakt übersichtlichen Verhältnisse.

## III. Palladium in 2-n. Schwefelsäure (siehe Zeichnung III).

9 bedeutet Sauerstoff nach  $H_2$ -Vorbeladung, 10 Knallgas nach 1-tägiger  $O_2$ -Vorbeladung, 12 Knallgas nach  $H_2$ -Vorbeladung.

Es gilt hier im wesentlichen das unter I bei dem Platin-Kontakt Gesagte nur mit der Einschränkung, daß trotz praktisch gleich großer Oberfläche an diesem Palladium-Kontakt die Katalyse bedeutend langsamer verläuft als dort. Dem-



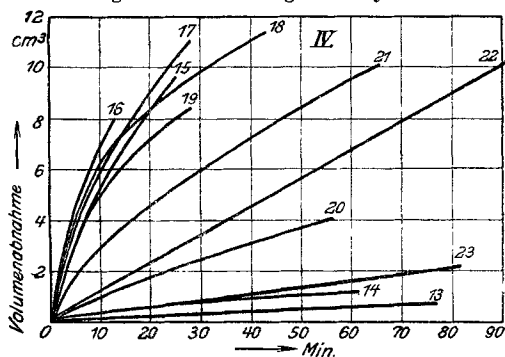
gemäß ist auch das Katalysenpotential ( $+0.4$  bis  $+0.5$  V, cf. loc. cit., S. 582) vom Normal-Wasserstoffpol viel weiter entfernt als beim Platin. Der Grund hierfür liegt jedenfalls hauptsächlich in der größeren Beständigkeit von Palladiumhydrid sowohl als auch von Palladiumoxyd. Die störende Oxydbedeckung wird naturgemäß bei längerer Sauerstoff-Vorbeladung verstärkt und dementsprechend verläuft 11 (Knallgas nach 6-tägiger  $O_2$ -Beladung) niedriger als 10.

<sup>11)</sup> B. 55, 587 und 1205 [1922].

Die bekannte leichte Oxydierbarkeit des Palladiums, die sich schon in den Anlauffarben des Metalls kundgibt, veranlaßt auch eine weitgehende Umänderung der Palladium-Oberfläche des Kontaktes. Denn während der Sauerstoff-Beladung bilden sich Palladiumoxyde, die bei der Wasserstoff-Beladung allmählich reduziert werden, wodurch eine Auflockerung der vom Glühen her ursprünglich metallisch blanken Oberfläche erfolgt. Der ursprünglich silberglänzende Belag auf dem Tonrohr wird allmählich schwarz, und mit dieser Änderung des Gefüges ändert sich auch die katalysierende Kraft. Diese ist deshalb nicht sicher reduzierbar; sie kann infolge der Auflockerung zunächst steigen, dann wegen begünstigter Oxydbildung wieder sinken, und so erklärt sich der Widerspruch mit früheren Ergebnissen<sup>12)</sup>, wo zufällig ein besonders wirksamer Palladium-Kontakt vorgelegen hat. Dort war der Kontakt etwa 10 Monate lang in Gebrauch, hier bei III nur bis zu 2 Monate lang nach dem Glühen.

#### IV. Iridium in 2-n.Schwefelsäure (siehe Zeichnung IV).

Es bedeutet 13 Sauerstoff nach  $H_2$ -Vorbeladung, 14 Wasserstoff nach  $O_2$ -Vorbeladung. Die Mengen des aus der Vorbeladung stammenden und während der Beobachtungszeit aufgebrauchten Sauerstoffs bzw. Wasserstoffs sind hier wie bei I und II so gering, daß sie weit zurücktreten hinter den bei der Knallgas-Katalyse umgesetzten Gasmengen. Der saure Iridium-Kontakt verhält sich hiernach ganz ähnlich dem sauren Platin-Kontakt. Dasselbe gilt hinsichtlich des Einflusses der Vorbeladung auf die Knallgas-Katalyse.



18 bedeutet Knallgas nach  $O_2$ -Vorbeladung (1 Tag), 19 die Wiederholung der Knallgasfüllung ohne erneute Beladung, also Abnahme der Wirksamkeit bei längerer Betätigung des Kontaktes wie bei Platin. Länger währende  $O_2$ -Vorbeladung (6 Tage) verbessert die Wirksamkeit, siehe 16, und das für erneute Knallgas-Beladung geltende 17. Dagegen ist anodische Polarisation des Iridium-Kontaktes, cf. 15, nicht ganz so günstig wie längere Beladung

mit gasförmigem  $O_2$ , weil sich dabei auch träge Oxyde bilden.  $H_2$ -Vorbeladung (5 Tage), siehe 20, schwächt die katalysierende Kraft für Knallgas, erneute Knallgasfüllung, siehe 21, stärkt sie. Kürzere  $H_2$ -Vorbeladung (2 Tage), siehe 22, wirkt weniger schwächend als die 5-tägige, siehe 20.

Am auffallendsten und nachhaltigsten wirkt  $H_2$ -Vorbeladung nach anodischer Polarisation des Iridium-Kontaktes für die nachfolgende Knallgas-Katalyse, und zwar deshalb, weil durch die anodische Polarisation das Metall aufgelockert und so für die Wasserstoffsättigung und Hydridbildung besonders zugänglich gemacht wird, siehe 23, mit dem auch die für gleich darauf folgende erneute Knallgasfüllung geltende Linie fast zusammenfällt, weshalb sie hier nicht besonders gezeichnet ist.

Die Schädigung des Iridium-Kontaktes durch  $H_2$ -Vorbeladung ist wie beim Platin auf die Bildung träger Hydride zurückzuführen und wie dort, so wirkt auch hier die  $O_2$ -Vorbeladung hauptsächlich dadurch auf die

<sup>12)</sup> B. 53, 302 [1920].

katalytische Wirksamkeit steigend, daß sie diese Hydride beseitigt. Trotz dieser Ähnlichkeit mit dem Platin weicht aber das Iridium von diesem sehr auffallend ab, insofern als das Katalysenpotential<sup>13)</sup> für Knallgas und diesem nahestehende  $O_2$ - $H_2$ -Gemische weit ferner von dem eines Wasserstoffpols, nämlich bei  $+0.42$  V, liegt. Diese im Vergleich zum Platinpol (während der Katalyse) auffallende Verschiebung nach dem Sauerstoff-Potential hin kann nicht auf die Gegenwart eines Iridiumoxydes zurückgeführt werden; denn gerade das Iridium schlägt nach  $O_2$ -Vorbeladung unter reinem  $H_2$  schneller als Platin und Palladium in den Wasserstoffpol um (loc. cit., S. 578), wie es auch nach  $O_2$ -Vorbeladung mit wasserstoffreichem Gasmisch ( $O_2$  5.3 +  $H_2$  94.7 ccm) sich sofort auf  $+0.015$  V einstellt.

Der Wert für das Knallgas-Katalysenpotential,  $+0.42$  V, liegt ziemlich genau in der Mitte zwischen dem gesättigten Wasserstoffpol = Null und dem Wert, den das Iridium nach  $H_2$ -Vorbeladung unter reinem  $O_2$  sofort annimmt, nämlich  $= +0.82$  V.

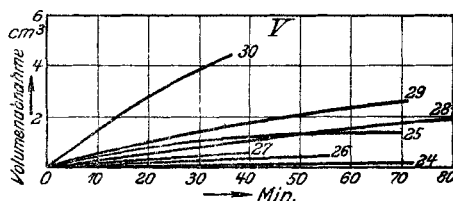
Der schwefelsaure Iridium-Kontakt verhält sich somit bei Knallgas-Bedeckung elektromotorisch annähernd neutral. Er aktiviert die aus dem Gasraum aufgenommenen  $H_2$ - und  $O_2$ -Moleküle nach dem Verhältnis  $2H_2$  und  $1O_2$  gleich schnell und vereinigt sie zu Wasser, ohne das eine oder das andere Gas soweit auf seiner Oberfläche anzureichern, daß dieses sein elektromotorisches Potential deutlich bemerkbar machen könnte. Er wirkt hinsichtlich der Knallgas-Katalyse als ein idealer, vollkommener Katalysator, wogegen das Platin unter gleichen Umständen einen elektromotorisch nachweisbaren Überschuß an Wasserstoff anhäufen muß, um die ungefähr gleiche Katalysengeschwindigkeit zu geben.

Man kann dies auch so ausdrücken: Der schwefelsaure Iridium-Kontakt wirkt bei Knallgas-Bedeckung wohl als Sauerstoff- wie auch als Wasserstoff-Pol, der schwefelsaure Platin-Kontakt dagegen als Wasserstoffpol.

Bei einem mäßigen Überschuß an Wasserstoff (74 ccm  $H_2$  auf 26 ccm  $O_2$ ) tritt an diesem Iridium-Kontakt ein für die Katalyse noch wirksamerer Wasserstoffpol hervor und bei mäßigem Überschuß an Sauerstoff (60 ccm  $H_2$  auf 40 ccm  $O_2$ ) ein entsprechend wirksamerer Sauerstoffpol, so daß bei diesen Gasen die beiden Maxima der Wasserbildungsgeschwindigkeit liegen<sup>14)</sup>.

#### V. Iridium in 1-n. Natronlauge (siehe Zeichnung V).

24 bedeutet  $O_2$ -Füllung nach  $H_2$ -Vorbeladung, 25  $H_2$ -Füllung nach  $O_2$ -Vorbeladung. Für beide gilt das schon unter I gesagte, nämlich daß die bei der Vorbeladung aufgenommenen Gasmengen gering sind. Hier wirkt Beladung mit Sauerstoff



im Gegensatz zum Verhalten bei saurem Elektrolyten entschieden hemmend auf die Katalyse von Knallgas, wie 27 nach  $O_2$ -Vorbeladung und besonders 26 nach anodischer Polarisation zeigt. Dagegen wirkt  $H_2$ -Vorbeladung auf die Knallgas-Katalyse um so günstiger je ausgeprägter sie gewesen ist, wie 28 nach 1-tägiger, 29 nach 4-tägiger  $H_2$ -Vorbeladung zeigen. Am allerstärksten wird die

<sup>13)</sup> B. 55, 583 [1922].

<sup>14)</sup> B. 53, 311 [1920].

Verbesserung durch längere  $H_2$ -Vorbeladung, wenn vorher der Kontakt noch anodisch polarisiert und damit aufgelockert worden ist, siehe 30.

Am einfachsten läßt sich dieses Verhalten durch die Annahme erklären, daß in Gegenwart von Alkalilauge das Iridium durch Sauerstoff mit einem hinsichtlich der Knallgas-Katalyse trägen Oxyd bedeckt wird, das erst bei längerer Wasserstoff-Beladung verschwindet.

Demgemäß beschleunigt nach Sauerstoff-Beladung eine Überlagerung des Kontaktes mit dem Wechselstrom eines Pendelumformers die Knallgas-Katalyse merklich, weil die kathodische Phase dieses Wechselstromes das störende Oxyd teilweise beseitigt (siehe G. Grube, Z. El. Ch. 24, 237). Besonders wichtig ist die deutliche Übereinstimmung von Linie 30 aus Zeichnung V mit der Linie 22 aus Zeichnung IV; denn sie zeigt, daß ein durch Wasserstoff beladener und hierdurch vollkommen von trägen Oxyd befreiter Iridium-Kontakt bei saurer Benetzung ebenso schnell das Knallgas katalysiert als bei alkalischer.

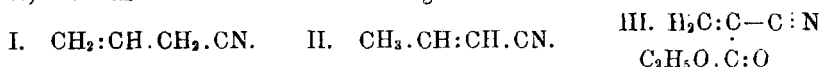
Die alkalische oder saure Reaktion der am reduzierten, mit Wasserstoff gesättigten Iridium haftenden Flüssigkeit hat mithin keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit, mit der die Wasserbildung aus den Gasen erfolgt, wie sie bekanntlich auch gleichgültig ist für das bei reinem Sauerstoff und reinem Wasserstoff sich schließlich einstellende Potential der Knallgaskette. Wohl aber wirkt die alkalische Reaktion der Flüssigkeit dadurch störend, daß sie zur Bildung eines oxydischen, reaktionsträgen Niederschlages beiträgt, der das Endpotential weniger beeinflußt als die Geschwindigkeit der Katalyse.

### 170. K. v. Auwers: Über Nitrile von Olefin-monocarbonsäuren.

(Nach Versuchen von O. Jordan, Th. Meißner und O. Seydel.)

(Eingegangen am 22. März 1923.)

Die Ansichten der Chemiker über die Struktur des Körpers, der aus Allyl-bromid oder jodid und Cyankalium entsteht, haben lange Zeit geschwankt, da er seiner Entstehung nach Allylecyanid (I) sein sollte, sich aber bei seinen Umsetzungen wie Crotonsäure-nitril (II)



verhält. Erst Lespieau<sup>1)</sup> hat mit Sicherheit bewiesen, daß der Verbindung die erste dieser beiden Formeln zukommt, ihre abnormen Reaktionen also auf einer Verschiebung der Doppelbindung beruhen. Als das isomere Crotonsäure-nitril ist dagegen die Substanz aufzufassen, die von Henry<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oxy-buttersäurenitril, sowie von Schindler<sup>3)</sup> aus dem Oxim des Crotonaldehyds erhalten wurde, doch bezeichnet P. Jacobson in seinem Lehrbuch<sup>4)</sup> diese Ansicht nur als wahrscheinlich.

Um einen weiteren Beweis für die Natur der beiden Körper zu erbringen, schien es zweckmäßig, sie spektrochemisch zu untersuchen; denn es war zu erwarten, daß das Crotonsäure-nitril optische Exalta-

<sup>1)</sup> Bl. [3] 33, 55 [1905].

<sup>2)</sup> C. 1898, II 662.

<sup>3)</sup> M. 12, 410 [1891].

<sup>4)</sup> 2. Aufl. I, 1, 955.