

**70. K. A. Hofmann: Zur Kenntnis der Sauerstoff-Wasserstoff-Katalyse durch Platinmetalle und über die Potentiale der Kontakte bei Gegenwart wäßriger Elektrolyte.**

[Aus d. Anorg.-chem. Lab. d. Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1922.)

Es ist von mir schon wiederholt<sup>1)</sup> gezeigt worden, daß die Schnelligkeit der Wasserbildung aus Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen an Platinmetallen 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. Durch den neu zutretenden Wasserstoff wird das Potential des Kontaktes nach einem Wasserstoff-Pol hin verschoben, und je schneller und vollständiger dies geschieht, um so kräftiger wirkt im allgemeinen der Katalysator auf das Gemisch, während nach länger dauernder Wasserstoff-Beladung diese Wirksamkeit sehr wesentlich nachläßt.

Insofern als diese Katalyse auf der Reduktion von Sauerstoff durch den am Kontakt aktivierten Wasserstoff zu Wasser beruht, berühren sich meine Beobachtungen mit den Erfahrungen, die man bei der Reduktion cyclischer Verbindungen durch Wasserstoff zum Zweck der Hydrierung gemacht hat.

Nach dem Patent<sup>2)</sup> der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Akt.-Ges. wird die Wirksamkeit von Wasserstoff für katalytische Reaktionen dadurch erhöht, daß der träge arbeitende Wasserstoff einen Zusatz von geringen Mengen Sauerstoff erhält.

Die reduktionsbefördernde Wirkung von Sauerstoff-Zugaben vor und auch während der Hydrierung von Platinmohr hat insbesondere R. Willstätter<sup>3)</sup> nachgewiesen und zunächst angenommen, daß der Sauerstoff in Hydroperoxyd übergehe und der Wasserstoff aus letzterem durch Vermittlung des Platins an den ungesättigten Körper addiert werde.

Später ging R. Willstätter noch weiter, indem er die Wasserstoff-Übertragung einem Platin-peroxyd-hydrid,  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \text{Pt} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ , zuschrieb, das unter Desoxygenierung seine Wirksamkeit als Katalysator allmählich verliert.

<sup>1)</sup> B. 49, 2369 [1916]; 51, 767 [1918]; 53, 298 [1920].

<sup>2)</sup> D. R. P. 301364, Kl. 12i vom 18. März 1916.

<sup>3)</sup> B. 51, 767 [1918] und B. 54, 113 [1921].

Da Willstätter mit Platinmohr arbeitete, während zu meinen Versuchen glühend platierte oder sonst metallisierte Tonröhren, teilweise auch mit nachträglichem galvanischem Metallüberzug dienten, sind die Verhältnisse hüben und drüben nicht unmittelbar zu vergleichen, so daß die Behauptung von R. Willstätter und E. Waldschmidt<sup>1)</sup>, ihre Beobachtungen seien unvereinbar mit meinen Vorstellungen betreffend die Wasserstoff-Sauerstoff-Katalyse, über den Bereich ihrer Untersuchung hinausgeht.

Jedenfalls habe ich bei den im Folgenden mitgeteilten Versuchen weder auf chemischem Wege, noch durch Potentialmessungen irgend welche Anzeichen für die Existenz eines Peroxydhydrides im Sinne von R. Willstätter finden können. Auch Wasserstoffperoxyd entfaltet an Platinmetallen keineswegs ein höheres Reduktionspotential als der Wasserstoff selbst, sondern wirkt umgekehrt diesem gegenüber als Oxydationsmittel.

Nach meinen früheren Erfahrungen wirkt die Vorbeladung mit Sauerstoff dadurch beschleunigend auf die nachfolgende Wasserbildung aus Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen, daß die katalysierende Oberfläche erneuert, dabei auch wohl von Verunreinigungen befreit wird und so ein frischer Wasserstoff-Pol zustande kommt, der kräftiger, reduzierend wirkt als ein gealterter. Dabei sind die während der Vorausbeladung auch von großer Kontaktfläche aufgenommenen Sauerstoff-Mengen so außerordentlich klein, daß ein aus ihnen gebildetes Peroxyd-hydrid nahezu wirkungslos bleiben müßte.

Es sei aber nochmals betont, daß meine früheren und auch die folgenden Angaben sowie die daraus gezogenen Schlüsse sich nicht unmittelbar auf Platinmohr, sondern vorzugsweise auf die Platin-elemente in metallisierter Form beziehen. Wie an diesen Oberflächen die Vereinigung von  $H_2/O_2$  zu Wasser vor sich geht, welche Faktoren diesen Vorgang beeinflussen, dies aufzuklären ist der Zweck meiner früheren und auch der folgenden Untersuchung.

I. Zunächst wurden die früheren Ergebnisse über den Einfluß der Vorausbeladung auf die Knallgas-Katalyse durch genauere Versuche kontrolliert und ergänzt.

In dem unten abgebildeten Apparat diente ein poröses Tonrohr aus Marquardtscher Masse, durch Tränken mit Platinchlorid-Lösung und starkes Glühen über einem Teklu-Brenner platiert, als katalysierender Kontakt (K) von rund 41 qcm Gesamtoberfläche (ohne Berücksichtigung der Poren). Die Flüssigkeit bestand aus 17-proz. Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> B. 54, 118 [1921].

In dem Steigrohr (R) wurden am Meniskus der Flüssigkeit die Volumenänderungen des Gases während der Katalyse abgelesen, wobei die mit dem Steigen oder Fallen der Säule in R verbundenen Druckänderungen bei der Volummessung berücksichtigt wurden, desgl. die Temperaturschwankungen während der Messung.

Die Geschwindigkeit der Knallgas-Katalyse, d. h. die Abnahme des Gasvolumens in ccm pro Minute, ergibt sich aus Zeichnung 2.

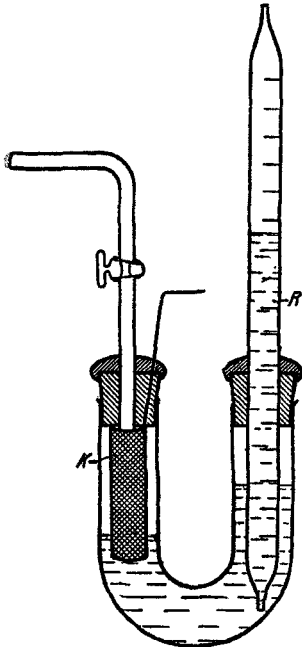


Fig. 1.

Bei I war der Kontakt mit Sauerstoff vorbeladen<sup>1)</sup>, bei II folgte auf die Katalyse von I eine 2. und bei III eine 3. Knallgas-Füllung. Man sieht, daß der günstige Einfluß der Sauerstoff-Vorbeladung in der Folge etwas abnimmt.

Bei IV war der Kontakt mit Wasser-

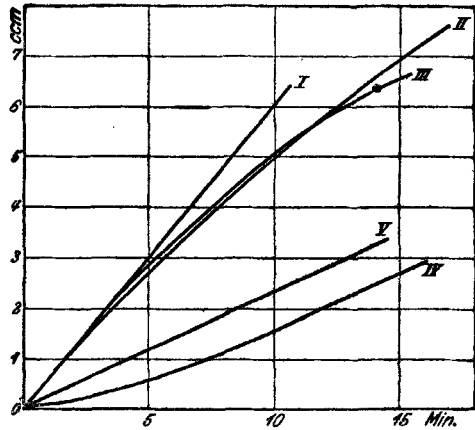


Fig. 2.

stoff vorbeladen und V folgte auf IV nach Ablauf der Wasserbildung, woraus hervorgeht, daß die schädigende Wirkung der Wasserstoff-Vorbeladung durch die Katalyse vermindert wird.

Bei wiederholter Katalyse wird demnach eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, die zwischen dem Maximum nach  $O_2$ -Vorbeladung und dem Minimum nach  $H_2$ -Vorbeladung liegt.

Wie außerordentlich klein dabei die während der Vorbeladung aufgenommenen Mengen Sauerstoff bzw. Wasserstoff sind, wurde besonders festgestellt, indem nach Sättigung mit Wasserstoff an seiner

<sup>1)</sup> Die Dauer der Vorbeladung beträgt 24 Stdn.

Stelle reiner<sup>1)</sup> Sauerstoff bezw. nach Sauerstoff reiner Wasserstoff eingefüllt wurde.

Allerdings erfährt man so nicht die Menge des vom Platin allein aufgenommenen Gases, weil ein wasserstoff- und zugleich sauerstoff-freies Platin hier nicht verwendet werden kann, sondern man mißt an der Volumenabnahme bei Sauerstoff-Zufuhr die Menge Sauerstoff, die von dem vorher aufgenommenen Wasserstoff unter Wasserbildung verbraucht wird und die Hälfte<sup>2)</sup> vom Volumen dieses okkludierten Wasserstoffs beträgt, mithin  $\frac{1}{2}H$  und dazu noch die Menge Sauerstoff, die von dem nun wasserstoff-freien Platin als Sauerstoff-Beladung, O, aufgenommen wird. Nach 35—45 Min.<sup>3)</sup> wurde bei 18° für diese Summe wiederholt der Wert 0.1 ccm gefunden, demnach

$$I. \quad \frac{1}{2}H + O = 0.1.$$

Mißt man umgekehrt die Wasserstoff-Aufnahme nach Sauerstoff-Beladung im selben Zeitraum, so erhält man den Wert 0.7 ccm, mithin

$$II. \quad 2O + H = 0.7.$$

Multipliziert man Gleichung I mit 2, so folgt  $2O + H = 0.2$ , also kleiner als II.

Der Grund für diese Unstimmigkeit liegt, wie besondere Versuche ergaben, darin, daß durch die Flüssigkeit hindurch von außen Luft-Sauerstoff eindiffundiert und Wasserstoff verbraucht, so daß die Wasserstoff-Aufnahme zu groß ausfällt.

I. gibt wohl die Adsorptionsverhältnisse am besten wieder und zeigt, wie außerordentlich klein die Mengen Wasserstoff und Sauerstoff sind, die an den von mir stets gebrauchten Platinkontakten (platinierter Tonrohre) aufgenommen werden. Im vorliegenden Fall betrug die Oberfläche des Kontaktes, ohne die Poren mitzurechnen, 41 qcm. Bedenkt man noch, daß Platin entsprechend seinem sonstigen Verhalten mehr  $H_2$  als  $O_2$  adsorbiert, so wird die bei der Vorbeladung aufgenommene Sauerstoff-Menge so winzig klein, daß man nicht annehmen kann, sie beteilige sich als solche oder in Form einer Ver-

<sup>1)</sup> Sowohl der Wasserstoff als auch der Sauerstoff und das Knallgas wurden hier wie bei allen meinen Versuchen elektrolytisch entwickelt und zur Beseitigung von Ozon vor dem Einfüllen in die Meßapparate 1 Tag lang über schwach alkalischem Wasser stehen gelassen.

<sup>2)</sup> Weil 1 Vol. Wasserstoff  $\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff bindet.

<sup>3)</sup> Nach 1—2 Stdn. wird keine bemerkenswert höhere Gasaufnahme gefunden; auch sind die nach längerer Zeit erhaltenen Werte hier bedeutungslos, weil auch die Messungen über die Katalysen-Geschwindigkeit sich nur über ca. 30 Min. erstreckten.

bindung, wie z. B. eines Peroxyd-hydrides, an der nachfolgenden Knallgas-Katalyse in meßbarer Weise. Letztere wird nur dadurch so außerordentlich befördert, daß die  $O_3$ -Vorbeladung die Oberfläche für die Betätigung des nachfolgenden Wasserstoffs günstig vorbereitet.

Vergegenwärtigt man sich die große Geschwindigkeit der Knallgas-Katalyse nach Zeichnung 2 und hält daneben die winzigen Mengen  $H_2$  bezw.  $O_2$ , die nach Gleichung I die Platinoberfläche jeweils aufnehmen kann, so kommt man zu dem Schluß, daß die am Kontakt aktivierten Elemente mit ungeheurer Geschwindigkeit sich zu Wasser vereinigen müssen.

II. Wegen des sehr kleinen Betrages der adsorbierten Sauerstoff- bezw. Wasserstoff-Mengen eignen sich die metallisierten Tonrohre besonders gut, um die während der Katalyse am Kontakt auftretenden Potentiale zu messen, weil sie jedenfalls den Wechslen viel schneller folgen müssen als platinierete Platinnetze oder sonst kompakte Körper von größerer Kapazität. Letztere sind dagegen zur Messung der Dauerpotentiale bei gleichbleibender Gasbeladung vorzuziehen, weil sie sich bei schwachen Stromentnahmen, wie sie während der Messung vorkommen müssen, weniger schnell erschöpfen als unsere, keinen ausreichenden Vorrat an wirksamem Wasserstoff bezw. Sauerstoff aufnehmenden Elektroden.

Zu den folgenden Versuchen wurden die Kontakt-Elektroden in U-Rohre eingeschlossen mit oberer Gaszuleitung und mittlerem Steigrohr, ähnlich wie bei dem bekannten Wasser-Zersetzungsapparat von Hofmann. Als Vergleichselektrode wurde in demselben U-Rohr (im anderen Schenkel) ein dauernd mit Wasserstoff<sup>1)</sup> beladenes platinieretes Platinnetz in demselben Elektrolyten untergebracht und stets die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Polen gemessen mit derselben Vorrichtung, wie sie schon früher zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Kohlenoxyd<sup>2)</sup> gedient hatte. Allerdings wird hierbei etwas Strom entnommen, und die Potentiale fallen deshalb etwas zu niedrig aus, was aber deshalb nicht schadet, weil alle diese Versuche hier nur direkt vergleichende sind.

Der Vorteil dieser Messungsweise liegt in der außerordentlichen Schnelligkeit, mit der man dem oft raschen Gang des Potentials folgen kann.

Schwankungen der Temperatur um das Mittel von  $20^\circ$  sowie Wechsel der Belichtung zeigten keinen merklichen Einfluß.

1) Von Atmosphärendruck.

2) B. 51, 1526 [1918]; 52, 1185 [1919]; 53, 914 [1920].

Wasserstoff, Sauerstoff und Knallgas wurden elektrolytisch entwickelt und zwar aus verd. Natronlauge, um eine Beimengung von Ozon zu vermeiden.

A) Änderung des Kontaktpotentials bei Beladung mit reinem Wasserstoff bzw. Sauerstoff nach entgegengesetzter Vorbeladung.

Als Kontakt dienten: ein galvanisch platinirtes Platinnetz  $Pt_1$ , um zunächst die Wasserstoff-Bezugselektrode zu kontrollieren, und Marquardtsche Tonrohre, die mit den Chloriden von Platin, bezw. Palladium, bezw. Iridium getränkt und bei heller Glut metallisiert waren ( $Pt_2$ , Pd, Ir). Als Elektrolyt diente 17-proz. Schwefelsäure.

Diese Elektroden waren stets mit dem betreffenden Gas einen Tag lang vorbeladen, desgleichen die Bezugselektrode mit Wasserstoff.

Die folgende Zeichnung gibt in den ausgezogenen Linien die zeitlichen Potentialänderungen, wie sie durch Wasserstoff nach Sauerstoffbeladung erfolgen, und in den gestrichelten Linien die durch Sauerstoff nach Wasserstoff-Beladung hervorgerufenen Änderungen.

Die Endwerte der Potentiale, wie sie sich schließlich nach Stunden einstellen, sind hier gleichgültig, weil es nur darauf ankommt, wie schnell der Wasserstoff das Sauerstoff-Potential vernichtet bezw. umgekehrt, wie schnell sich der Sauerstoff nach Wasserstoff-Beladung betätigt, um für die nachfolgenden Katalysen-Potentiale eine Unterlage zu gewinnen.

Mit den vorläufigen Bestimmungen der Potential-Verschiebung, wie sie gelegentlich der Versuche über die Geschwindigkeit der Katalyse verschiedener Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische früher<sup>1)</sup> angefügt worden sind,

lassen sich die gegenwärtigen Angaben nicht unmittelbar vergleichen, weil dort nicht nur die Säure-Konzentration, sondern besonders die Kontakte wesentlich andere waren als hier, wie auch die Ablesungen meist zu anderen Zeitpunkten der Katalyse erfolgten.

Man sieht aus 3., daß nach Sauerstoff-Beladung der Wasserstoff bei allen Elektroden fast momentan ein der Bezugs- $H_2$ -Elektrode nahestehendes Potential erzeugt, ohne daß namhafte Verzögerungen eintreten, wie sie ein längerwährendes Peroxyd-hydrid bewirken müßte. Der Sauerstoff wird in aller kürzester Zeit beseitigt.

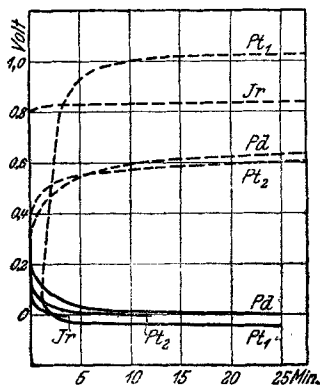


Fig. 3.

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann und Lotte Zipfel, B. 53, 305 ff. [1920].

Das Unterschreiten der Null-Linie von seiten der platinieren Platin-Netz-Elektrode bestätigt unsere früheren Angaben (loc. cit.), doch möchten wir diese Erscheinung nicht etwa in dem Sinne deuten, als sei die bekannte Normal-Wasserstoffelektrode in ihren Angaben unzuverlässig, denn diese wird nur mit ihrem Dauerpotential gebraucht und stets wird nach Minuten oder längstens 1 Stde. dieses erreicht.

Wenn nicht wie hier verd. Schwefelsäure, sondern Natriumbicarbonatlösung oder 2-n. Natronlauge den Kontakt benetzt, so erfolgt die Einstellung des Wasserstoff-Potentials erheblich langsamer, und besonders beim Palladium wird sie nach mehrtägiger Sauerstoff-Beladung fast verhindert, was auf der Bildung träger Oxyde beruht. Schon der durch das Steigrohr des Hofmannschen Apparates aus der Luft eindiffundierende Luft-Sauerstoff macht sich in diesem Sinne bemerklich.

Merklich langsamer als die Umladung durch Wasserstoff erfolgt die durch Sauerstoff nach vorangegangener Wasserstoff-Beladung, wie dies die gestrichelten Linien in der Zeichnung 3 erkennen lassen. Nur das Iridium wird sofort zum Sauerstoff-Pol, doch dauert die endgültige Erreichung des maximalen Sauerstoff-Pols mehrere Stunden bis Tage bei allen drei Metallen.

Jedenfalls bestätigen sich auch hier die früheren Angaben anderer Forscher<sup>1)</sup>, daß am Pt, Pd, Ir der Wasserstoff weit schneller und vollständiger wirksam wird als der Sauerstoff.

#### B) Kontakt-Potentiale während der Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen.

Für die Frage, wie die Wasserbildung an den katalysierenden Platinmetallen vor sich geht, sind die folgenden Versuche von besonderer Bedeutung, obgleich sie wegen der Schwierigkeiten, die dieses Problem in experimenteller und theoretischer Hinsicht bietet, nur zur ersten Orientierung dienen können.

Gemessen wurde in denselben Apparaten wie bei A) der jeweilige Spannungsunterschied des katalysierenden Kontaktes gegen ein in denselben Elektrolyten getauchtes, mit Wasserstoff von 1 Atm. gesättigtes, platinirtes Platinnetz. Diese Potentiale werden hier als Katalysen-Potentiale KP bezeichnet. Der untersuchte Kontakt ist stets links, die Wasserstoff-Vergleichselektrode rechts angegeben. + bedeutet die Richtung nach der Seite des Sauerstoff-Potentials.

<sup>1)</sup> Förster, Elektrochemie, 2. Auflage, S. 166.

1. Platinnetz platinert, 17-proz.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , Platinnetz platinert |  $\text{H}_2$ 
  - a) 5.4 ccm  $\text{O}_2$  + 93 ccm  $\text{H}_2$   
nach  $\text{O}_2$ -Beladung in 3' KP + 0.005 V, danach mit demselben Gas KP + 0.002 V
  - b) 10.4 ccm  $\text{O}_2$  + 87.2 ccm  $\text{H}_2$   
nach  $\text{O}_2$ -Beladung in 5' KP + 0.010 V, danach mit demselben Gas KP + 0.005 V, nach  $\text{H}_2$ -Beladung sofort KP + 0.01 V, desgl. nach 1.5', dann langsamer Abfall, danach mit demselben Gas + 0.005 V.
  - c) Knallgas  
nach  $\text{O}_2$  Beladung in 5' KP + 0.02 V, danach wieder mit Knallgas + 0.03 V, nach  $\text{H}_2$ -Beladung in 6' KP + 0.04 V, in 8' + 0.06 V, danach wieder Knallgas + 0.05 V.
2. Tonrohr platinert, 17-proz.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , Platinnetz platinert |  $\text{H}_2$ 
  - a) 5.2 ccm  $\text{O}_2$  + 92.2 ccm  $\text{H}_2$   
nach  $\text{O}_2$ -Beladung sofort 0.02 V, KP + 0.005 V 1 bis 3', dann Abfall, nach  $\text{H}_2$ -Beladung nach 1' KP + 0.02 V bis 2', dann Abfall.
  - b) Knallgas  
nach  $\text{O}_2$ -Beladung nach 1' KP + 0.09 V konstant 5', danach wieder mit Knallgas KP + 0.045 bis 0.05 V konstant, nach  $\text{H}_2$ -Beladung sofort KP + 0.25 V, dann in 9' bis + 0.19 V fallend, danach wieder mit Knallgas KP wechselnd von + 0.12 V bis + 0.20 V.

Von diesen Katalysen-Potentialen sind hier wie im Folgenden am sichersten die mit Knallgas erhaltenen Werte, weil dieses während der Katalyse seine Zusammensetzung nicht ändert, wogegen die wasserstoff-reicheren Gemische infolge der Wasserbildung an Sauerstoff verarmen müssen und deshalb kein länger konstantes Potential geben können. Dieser Fehler wurde tunlichst ausgeglichen durch die Größe des Gasraumes (im Verhältnis zum Kontakt) sowie dadurch, daß nur die Potentiale berücksichtigt werden, die möglichst zu Anfang der Katalyse annähernde Konstanz erreichten.

Der Vergleich von 1. mit 2. zeigt, daß die beiden verschiedenen Formen, in denen das Platin den Kontakt bildet, insofern erheblich verschiedene Werte geben als bei Knallgas die im platinerten Platinnetz besonders starke Wasserstoff-Beladung nachwirkt, weshalb in den folgenden Versuchen nur die am leichtesten umladbare Form der glühend metallisierten Tonröhren verwendet wurde; doch ergibt sich schon hier folgende Übereinstimmung:

1. Das Katalysen-Potential steigt bei gleicher Vorbeladung mit dem Sauerstoff-Gehalt des reagierenden Gasgemisches, ohne daß ein spezifisches Reduktionsmittel aus  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  entsteht. Der Sauerstoff-Zusatz wirkt einfach depolarisierend auf den Wasserstoff-Pol.

2. Bei 1c und 2a, b liegt das Katalysen-Potential nach  $\text{H}_2$ -Beladung höher (mehr gegen das Sauerstoff-Potential hin gerichtet) als



nach  $O_2$ -Beladung. Dies findet sich wieder bei Palladium- und Iridium-Kontakt sowie auch bei Verwendung von Natriumbicarbonat-Lösung statt Schwefelsäure.

Diese Beobachtung ist sehr auffallend, weil man von vornherein meinen sollte, das Katalysen-Potential müsse sich dem Potential der vorausgehenden Beladung (Null bei  $H_2$ -Beladung und ca. + 1.1 bei  $O_2$ -Beladung) nähern, indem diese nachwirkt. Statt dessen findet man hier das Bestreben des Kontaktes, gleich nach Beginn der Katalyse in die entgegengesetzte Ladung umzuschlagen, d. h. nach  $O_2$ -Beladung in Richtung zur Wasserstoff-Elektrode hin unter das Niveau herunterzufallen, bis zu dem dasselbe Gas nach  $H_2$ -Beladung das Potential in der Richtung zur Sauerstoff-Elektrode emportreibt.

Es macht den Eindruck, als sei von dem zutretenden katalysierbaren Gasmisch der in bezug auf die Vorbeladung neu hinzukommende Bestandteil besonders wirksam. Beachtet man, daß die Katalysen-Potentiale auch bei dem sauerstoff-reichen Knallgas viel näher am Wasserstoff-Potential (Null) als am Sauerstoff Potential (+ 1.1 V ca.) liegen, und daß demnach während der Katalyse sich der Wasserstoff weit überwiegend betätigt, so kann man auch sagen:

Der Wasserstoff in dem Gasmisch betätigt sich an dem vorher mit Sauerstoff beladenen katalysierenden Metall erheblich stärker als an dem vorher mit Wasserstoff beladenen.

Bleibt der oben betonte Umschlag des Potentials aus, dann wird auch keine Katalyse beobachtet und je schneller und vollständiger der Umschlag einsetzt, um so schneller geht die Wasserbildung vor sich, um so besser arbeitet der Kontakt<sup>1)</sup>, wie besondere Versuche zeigten.

Zur Erklärung des vorstehenden Satzes genügt die vom rein chemischen Standpunkte aus gewiß berechtigte Annahme, daß der mit  $O_2$  bzw.  $H_2$  gesättigte Kontakt vermöge der von diesen Beladungen ausgehenden chemischen Kräfte aus dem hinzukommenden Gemisch den zur Wasserbildung erforderlichen Bestandteil (also  $H_2$  nach  $O_2$ -Beladung und  $O_2$  nach  $H_2$ -Beladung) schneller und vollständiger aufnimmt als dies derselbe, aber nicht oder nur mangelhaft vorgesättigte Kontakt mittels seiner Oberflächenkräfte allein vermag: zu den physikalischen Adsorptionskräften gesellt sich die chemische Anziehung.

<sup>1)</sup> s. hierzu noch K. A. Hofmann und Lotte Zipfel, B. 53, 300 [1920].

Bedenkt man, daß nach der bekannten Gleichung:

$$s = s_0 + 0.0288 \log \frac{p_2}{p_1},$$

wo  $s$  die Spannung und  $p_1, p_2$  den Druck<sup>1)</sup> des Wasserstoffgases über der Elektrode bedeuten, einer Spannungsänderung von je 0.0288 V eine Druckänderung des Wasserstoffs um das 10-fache entspricht, so erkennt man, daß einem Katalysen-Potential von z. B. + 0.1 V gegen die Wasserstoff-Elektrode eine äußerst geringe Sättigung von etwa 0.00036 Atm.  $H_2$  entspricht. Deshalb ist der katalysierende Kontakt, obwohl sein Potential viel näher am Wasserstoff als am Sauerstoff liegt, viel weniger imstande, den Sauerstoff aus dem Gas anzuziehen als der vorher mit Wasserstoff von 1 Atm. gesättigte Kontakt. Das Katalysen-Potential wird demgemäß nach Sauerstoff Beladung längere Zeit hindurch nahe am Wasserstoff-Potential bleiben, ohne von dem Sauerstoff des Gemisches auf das +-Potential hinauf polarisiert zu werden, welches der Sauerstoff desselben Gemisches nach Wasserstoff-Beladung erzeugt, wo der Sauerstoff vom gesättigten Wasserstoff-Pol mit maximaler Kraft (physikalischer + chemischer) angezogen wird.

3. Tonrohr palladiniert, 17-proz.  $SO_4H_2$ , Platinnetz platinert |  $H_2$

a) 10.0 ccm  $O_2$  + 88 ccm  $H_2$

nach  $O_2$ -Beladung sofort KP + 0.15 V bis 0.14 V 3', dann weiterer Abfall, dann wieder mit demselben Gas KP + 0.145 V

b) Knallgas

nach  $O_2$ -Beladung sofort + 0.51 V, nach 2' KP + 0.365 V, dann langsamer Anstieg, dann wieder mit demselben Gas nach 1' KP + 0.285 V, dann wieder Anstieg, nach  $H_2$ -Beladung erst nach 10' KP + 0.42 V, dann wieder mit Knallgas KP + 0.44 V konstant.

Wie zu erwarten ist, gibt das mit Wasserstoff beladene Palladium wegen der großen Kapazität des Palladiums für Wasserstoff das positivere Katalysen-Potential von ca. + 0.42 V nur langsam.

Auch hier liegt wie beim Platin das Katalysen-Potential nach  $O_2$ -Beladung tiefer als nach  $H_2$ -Beladung entsprechend der vorigen Erörterung.

Zum Unterschied vom Platin gibt aber das Palladium bedeutend mehr nach der Sauerstoff-Seite hin gehobene KP-Werte, weil das Palladium eine weit größere Affinität zum Sauerstoff hat als das Platin, wie aus seiner Oxydierbarkeit durch heiße Luft (Anlauffarben) folgt. Diese Oxydierung verhindert auch die Entfaltung des endgültigen Sauerstoff-Potentials am Palladium bis zu der Höhe, die ein Platinpol gewöhnlich erreicht (etwa 1.12 V), weil die freie Energie

<sup>1)</sup> s. hierzu auch Th. Wulf, Ph. Ch. 48, 88 [1904].

von  $O_2$  bei der Oxydbildung teilweise in Wärme übergeht. Gefunden wurde das Sauerstoff-Potential am Palladium höchstens zu 0.90 V in 17-proz.  $SO_4H_2$  gegen  $H_2/Pt$ . Mit Wasserstoff beladen, gibt obige palladierte Tonröhre schließlich das normale Null-Potential der Platin-Wasserstoffelektrode.

4. Tonrohr mit Iridium bedeckt, 17-proz.  $SO_4H_2$ , Platinnetz plattiert |  $H_2$

a)  $O_2$  5.3 +  $H_2$  94.7 ccm

nach  $O_2$ -Beladung sofort KP + 0.015 V konstant 10', dann wieder mit demselben Gas KP + 0.02 V konstant 10', nach  $H_2$ -Beladung nach 1' KP + 0.15 V konstant 3', dann allmählich sinkend, dann wieder mit demselben Gas KP + 0.15 V konstant 3', dann abnehmend.

b) Knallgas

nach  $O_2$ -Beladung KP + 0.43 V 10', danach wieder mit Knallgas KP + 0.42 V, nach  $H_2$ -Beladung nach 1' KP + 0.42 V, dann sehr langsam fallend, dann wieder mit Knallgas KP + 0.42 V konstant.

c) 32.3 ccm  $O_2$  + 57 ccm  $H_2$

nach  $O_2$ -Beladung sofort KP + 0.42 V konstant, nach  $H_2$ -Beladung sofort KP + 0.42 V.

Auch hier ist für das wasserstoff-reichere Gas wie bei 1. 2. 3. das Potential nach  $H_2$ -Beladung bedeutend höher als nach  $O_2$ -Beladung, für Knallgas aber und das ihm ähnliche Gemisch c) fallen diese Potentiale zu einem Wert zusammen, der viel höher liegt als bei Pt cf. 1. 2. und dem bei Pd cf. 3. sehr nahe steht.

Gemäß der unter 2. angestellten Überlegung hängt dies zusammen einerseits mit der im Vergleich zu Pt und Pd verminderten Aufnahmefähigkeit des Iridiums für Wasserstoff und andererseits mit der im Vergleich zum Pd gesteigerten Fähigkeit des Iridiums, den Sauerstoff zu aktivieren, wie dies schon früher<sup>1)</sup> betont wurde.

Um den Einfluß des Elektrolyten auf die Katalysenpotentiale kennen zu lernen, wurde in den folgenden Versuchen die 17-proz. Schwefelsäure durch 4-proz. Natriumbicarbonat-Lösung ersetzt. Dadurch werden die Potentiale sehr stark nach der negativen, metallischen Seite hin verschoben, und zwar beträgt nach Messung von Hrn. Dr. Strötzel das Potential einer Platin-Wasserstoff-Elektrode in 4-proz.  $NaHCO_3$ -Lösung -0.449 V gegen die Platin-Wasserstoff-Elektrode in 2 n., d. h. 19-proz. Schwefelsäure; sättigt man die Natriumbicarbonat-Lösung durch Einleiten von  $CO_2$ , so beträgt der Abstand -0.415 V nach dem Schema:

<sup>1)</sup> B. 53, 312, 313 [1920].

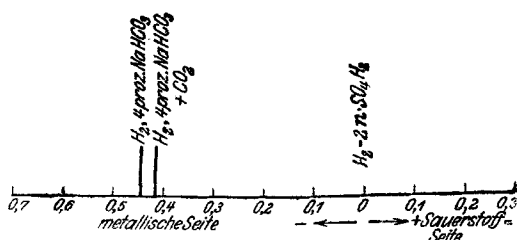


Fig. 4.

Elektrode ein merklich anderer sein kann als an der Vergleichs-Wasserstoff-Elektrode.

Die folgenden Angaben sind deshalb nur in erster Annäherung gültig.

5. Tonrohr platinirt, 4-proz.  $\text{NaHCO}_3$ , Platinnetz platinirt |  $\text{H}_2$

Bei oftmaligem Gaswechsel über dem Tonrohr nimmt auch reiner  $\text{H}_2$  gegen die Vergleichselektrode  $-0.1$  V ca. an infolge der Abgabe von  $\text{CO}_2$  aus der Lösung und die dadurch erhöhte Alkalität an dem Kontakt. Deshalb dürften die folgenden Potentiale eher zu niedrig als zu hoch sein.

a) 5.4 ccm  $\text{O}_2$  + 91.6 ccm  $\text{H}_2$

nach  $\text{O}_2$ -Beladung sofort KP Null, danach mit demselben Gas KP  $+0.37$  V, nach  $\text{H}_2$ -Beladung nach 1 Min. KP  $+0.4$  V, dann langsam fallend.

b) Knallgas

nach  $\text{O}_2$ -Beladung sofort KP  $+0.24$  V, dann allmählich auf  $+0.26$  V steigend, dann wieder mit Knallgas KP  $+0.49$  V, dann bei  $+0.48$  V 5' konstant, nach  $\text{H}_2$ -Beladung bei wiederholter Knallgas-Fällung KP  $+0.525$  V.

Hier zeigt sich ganz besonders stark (cf. unter 2.) das positivere Potential nach  $\text{H}_2$ -Beladung im Vergleich zur  $\text{O}_2$ -Beladung. Der Wasserstoff betätigt sich sehr viel stärker nach  $\text{O}_2$ -Beladung als nach  $\text{H}_2$ -Beladung und in umgekehrter Richtung der Sauerstoff. Letzterer ist aber hier viel wirksamer als in der sauren Lösung cf. 2., indem die Potentiale viel positiver sind als dort. Während bei dauernder Beladung die Reaktion des Elektrolyten bekanntlich keinen Einfluß zeigt, denn die elektromotorische Kraft der  $\text{O}_2|\text{H}_2$ -Kette erreicht in saurer und alkalischer Lösung den gleichen Betrag<sup>1)</sup> (natürlich nur, wenn die Elektroden in derselben Lösung stehen), machen sich bei den vorübergehenden Katalysen-Potentialen doch die  $\text{H}^+$ - bzw. die  $\text{OH}^-$ -Ionen der Lösung spezifisch geltend. Weil die Bildung eines Platinoxydes in so kurzer Zeit, wie sie die Ausbildung der Katalysen-Potentiale erfordert, höchst unwahrscheinlich ist, muß eine andere Er-

<sup>1)</sup> Förster, Elektrochemie, 2. Auflage, S. 165.

klärung gesucht werden, auf die ich bei späterer Gelegenheit zurückkommen werde.

6. Tonrohr palladiniert, 4-proz.  $\text{NaHCO}_3$ , Platinnetz platinirt |  $\text{H}_2$

Hier wird die Oxydbildung auf dem Palladium deutlich bemerkbar, denn nach längerer  $\text{O}_2$ -Beladung stellt sich am Palladium das Wasserstoff-Potential nur sehr langsam ein unter starkem Wasserstoff-Verbrauch, während dies nach wiederholter Knallgas-Katalyse sofort geschieht, falls der Wasserstoff völlig luftfrei ist. Andernfalls wird der Nullwert (gegen die Pt- $\text{H}_2$ -Elektrode) kaum erreicht, indem durch das Steigrohr genügende Mengen Sauerstoff eindiffundieren, um die Palladium- $\text{H}_2$ -Elektrode merklich zu depolarisieren. Die Kontakt-Potentiale können deshalb nur ungefähr gelten.

a) 5.4 ccm  $\text{O}_2$  + 94.1 ccm  $\text{H}_2$

nach  $\text{O}_2$ -Beladung und wiederholter Füllung mit dem Gas KP + 0.275 V, nach  $\text{H}_2$ -Beladung KP + 0.37 V 6' lang konstant, dann allmählicher Abfall, danach wieder mit dem Gas KP + 0.43 V 10', dann allmählicher Abfall.

b) Knallgas

nach  $\text{H}_2$ -Beladung in 2.5' KP + 0.44 V, dann allmählicher Abfall, wieder mit Knallgas KP + 0.42 V konstant 4'.

Nach a) ist auch hier das Potential nach  $\text{H}_2$ -Beladung positiver als nach  $\text{O}_2$ -Beladung.

Als Hauptergebnis dieses Abschnittes<sup>1)</sup> folgt, daß unabhängig von der Reaktion des Elektrolyten die mit Pt, Pd, Ir bedeckten Kontakte in Berührung mit dem Gasgemisch in dem der Vorausbeladung entgegengesetzten Sinne elektrisch umgestellt werden, und je schneller und vollständiger dies geschieht, um so stärker katalysiert der Kontakt die Wasserbildung.

Bei länger währendender Beladung mit Wasserstoff und insbesondere bei Pd mit Sauerstoff läßt die katalysierende Wirkung nach; sie wird gesteigert durch wiederholten Wechsel der Beladung, durch wiederholte Knallgas-Betätigung und durch wechselnde galvanische Polarisierung. Licht und mäßige Temperaturschwankungen sind jedenfalls weit weniger wirksam als die vorangenannten Faktoren.

Auf die Katalysen-Potentiale wirken die  $\text{H}^+$ - bzw. die  $\text{OH}^-$ -Ionen des Elektrolyten mitbestimmend, indem bei saurer Reaktion der Wasserstoff wirksamer ist als bei neutraler bzw. alkalischer und umgekehrt der Sauerstoff.

<sup>1)</sup> s. a. B. 53, 300 [1920].

### III. Versuche zum Nachweis eines Peroxyd-hydrides während der Katalyse.

Die vorausgehenden Potentialmessungen zeigen, daß weder reiner Wasserstoff noch Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische an den mit Platin, Palladium, Iridium bedeckten Oberflächen bei Vorbeladung mit  $H_2$  oder  $O_2$  eine potentialbestimmende Verbindung von besonderem Reduktions- oder Oxydationswert erzeugen. Eine solche müßte als Zwischenstufe zur Wasserbildung das Hydroperoxyd selbst oder ein Metall-Peroxyd-hydrid im Sinne Willstätters sein. Dementsprechend konnten unsere Versuche durch Prüfung des Verhaltens von Hydroperoxyd gegen die vorhin beschriebenen Elektroden ergänzt werden.

Zwar ist das Potential von Hydroperoxyd an Platin-Elektroden wiederholt<sup>1)</sup> schon gemessen worden, doch waren die Bedingungen sowohl hinsichtlich der Platin-Oberfläche als besonders auch hinsichtlich der Einwirkungsdauer von den hier in Betracht kommenden so verschieden, daß die Ergebnisse anderer Autoren hier nicht herangezogen werden konnten, zumal da es gilt, den Einfluß des Hydroperoxydes während der kurzen Zeit der Katalysen kennen zu lernen.

Hierzu dienten die unter II. A und B gebrauchten Apparate. Um zu verhindern, daß Wasserstoffperoxyd oder der daraus entstehende Sauerstoff zur Vergleichs-Wasserstoff-Elektrode gelangte, wurde unterhalb der zu prüfenden Kontaktelektrode nahe an der Biegung des U-Rohres platinierete Glaswolle gebracht. Nach Beladung des Kontaktes mit  $O_2$  bzw.  $H_2$  wurde das Gas entlassen und auf den nun mit dem Elektrolyten bedeckten Kontakt die Lösung des Wasserstoffperoxydes in demselben Elektrolyten gegeben, so daß sie den Kontakt in seiner ganzen Ausdehnung umgab.

1. Platinnetz platinert, 17-proz.  $SO_4H_2$ : nach  $H_2$ -Beladung mit 3-proz.  $H_2O_2$  + 0.93 V, nach  $O_2$ -Beladung mit 4.5-proz.  $H_2O_2$  + 0.855 V.
2. Tonrohr platinert, 17-proz.  $SO_4H_2$ : nach  $H_2$ -Beladung mit 3-proz.  $H_2O_2$  + 0.86 V.
3. Tonrohr palladiert, 17-proz.  $SO_4H_2$ : nach  $H_2$ -Beladung mit 2.7-proz.  $H_2O_2$  + 0.805 V, nach  $O_2$ -Beladung mit 2.7-proz.  $H_2O_2$  + 0.79 V.
4. Tonrohr platinert, 4-proz.  $NaHCO_3$ : nach  $H_2$ -Beladung mit 3-proz.  $H_2O_2$  + 0.83 V.
5. Tonrohr palladiert, 4-proz.  $NaHCO_3$ : nach  $H_2$ -Beladung mit 3-proz.  $H_2O_2$  + 0.86 V.

Diese Spannungen gegen die im selben Elektrolyten eingetauchte Wasserstoff-Elektrode beziehen sich auf den Zustand der vollkommen von der Wasserstoffperoxyd-Lösung bedeckten Elektrode bei 18—19°. Hat sich infolge der lebhaften Zersetzung des Peroxydes Sauerstoff

<sup>1)</sup> s. die Literatur von Luther, Haber und Bornemann in Nernst-Festschrift (1912), S. 119.

angesammelt, so kommt natürlich zunehmend dessen Potential zur Geltung. Deshalb wurde sofort nach dem Zufließenlassen gemessen.

Die Versuche beweisen, daß Wasserstoffperoxyd hier stets als starkes Oxydationsmittel wirkt, und machen es überaus unwahrscheinlich, daß irgend ein Peroxyd-hydrid besonders kräftige Reduktionswirkungen geben könne. Zudem zersetzen diese Platinmetalle die bekannten Peroxyde mit ganz extrem großer Geschwindigkeit, und deshalb könnte ein Peroxyd an einer solchen Oberfläche nur verschwindend kurze Zeit lang sich halten, während doch die Beförderung der Reduktionswirkung durch  $O_2$ -Vorbeladung gegen 30 Min. lang anhält.

Es ist zwar nicht unwahrscheinlich, daß bei der Wasserbildung aus Sauerstoff und Wasserstoff das Wasserstoffperoxyd als Zwischenstufe auftritt; aber diese muß dem Vorhergehenden zufolge so schnell durchlaufen werden, daß sie sich nach außen hin nicht bemerklich machen kann.

Dies wurde durch rein chemische Reaktionen auf Wasserstoffperoxyd noch besonders bestätigt: In einem Schenkel eines U-Rohres war ein Tonrohr befestigt, das mit Platinchlorid getränkt und dann geglüht war, zudem noch oberflächliche galvanische Platinierung trug. Der andere Schenkel der Röhre war oben offen und diente als Steigrohr. Als Flüssigkeit diente 17-proz. Schwefelsäure. Nach mehrtägiger  $O_2$ -Beladung wurde der Kontakt mit einer Lösung von 2% Kaliumjodid in derselben Säure bedeckt. Als bald zeigte sich in der ganzen Ausdehnung des Kontaktes eine scharfe, von Jod braungefärbte Zone und dann fielen braune Jodschlieren langsam nach unten.

Man kann so auch für Vorlesungszwecke die Wirkung des am Platin aktivierten Sauerstoffs gut nachweisen. Nach Wasserstoff-Bedeckung wird infolge der Reduktion des Jods durch den am Platin aktivierten Wasserstoff die Flüssigkeit allmählich farblos. Läßt man nun Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische zutreten, so zeigt sich kein Jod, obwohl die Katalyse kräftig einsetzt, und erst nach deren Ablauf wird, falls Sauerstoff überschüssig war, allmählich Jod frei gemacht.

Hieraus geht hervor, daß auch während der Katalyse kein Hydroperoxyd oder dergleichen in nachweisbarer Menge auftritt.

Füllt man die U-Röhre mit 1 Prozent Titansulfat in 17-proz. Schwefelsäure, so läßt sich niemals die für Hydroperoxyd so außerordentlich scharfe Gelbfärbung erkennen, auch wenn Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische am Kontakt mit großer Geschwindigkeit katalysiert werden. Wohl aber zeigt sich bei längerer Wasserstoff-Beladung sehr deutlich die bekannte Amethystfarbe des Titan(3)-sulfates, ein hübsches Experiment, um die reduzierende Wirkung des am Platin aktivierten Wasserstoffs vorzuführen.

Im selben Sinne verliefen die Versuche mit einer palladinierten Röhre.

## Schluß.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die mit Platin, Palladium oder Iridium bedeckten Oberflächen bewirken die Wasserbildung aus  $O_2$  und  $H_2$  vornehmlich in der Weise, daß der aktivierte Wasserstoff den Sauerstoff reduziert bzw. der aktivierte Sauerstoff den Wasserstoff oxydiert, und zwar verläuft dieser Vorgang um so schneller, je schneller und vollständiger die anfängliche Ladung des Kontaktes umschlägt.

Saure Reaktion begünstigt hierbei die Betätigung des Wasserstoffs, neutrale oder alkalische die des Sauerstoffs. Die Vorausbeladung mit  $O_2$  bzw.  $H_2$  ist in der Weise wirksam, daß diese adsorbierten Stoffe die Aufnahmefähigkeit des Kontaktes für das zur Wasserbildung noch erforderliche andere Element erhöhen. Hydroperoxyd oder ein ihm verwandtes Peroxyd-hydrid ist dabei niemals in bemerklicher Weise zugegen.

### 71. Erich Tiede und Peter Wulff: Bortrioxyd-Hydrate als Bestandteil hochphosphorescenz-fähiger, organische Verbindungen enthaltender Systeme.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar 1922; vorgetragen in der Sitzung am 9. Mai 1921 von Hrn. E. Tiede.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns über die Auffindung eines starken Phosphorescenz-Effektes an teilweise entwässertem Borsäure in einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup>. Die systematische Untersuchung führte zu dem neuen Ergebnis, daß als Ursache der beobachteten Phosphorescenz organische Verunreinigungen in minimaler Konzentration festgestellt wurden. Es gelang, die nach den gewöhnlichen Reinigungsmethoden — etwa durch vielfaches Umkrystallisieren — nicht zu beseitigenden organischen Beimengungen der Borsäure durch ein besonderes Verfahren restlos zu entfernen. Die so gewonnene Borsäure ließ sich auf keine Weise, auch nicht durch teilweises oder vollständiges Entwässern, in den phosphorescenz-fähigen Zustand überführen. Diese wichtige experimentelle Feststellung führte im weiteren Verlauf zu der überraschenden Entdeckung einer neuen Klasse von hochphosphorescenz-fähigen, d. h. nach vorangegangener Belichtung gewisse Zeit intensiv nachleuchtenden Körpern, die wir in Übereinstimmung mit der in der Physik<sup>2)</sup> üblichen Bezeichnungsweise Borsäure-Phosphore nennen. Wir gelangten zu diesen Phosphoren durch systematische Einbettung bestimmter organischer Verbindungen in Ortho-borsäure und daran anschließende Entwässerung derselben

<sup>1)</sup> B. 53, 2214 [1920].

<sup>2)</sup> vergl. Lenards Erdalkali-Phosphore.