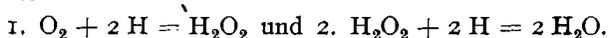


## 386. K. A. Hofmann und Alfred Dolde: Beschleunigung der Knallgas-Katalyse durch Sauerstoff-Überträger und durch Wechselstrom.

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

(Eingegangen am 21. Oktober 1924.)

Es ist früher<sup>1)</sup> erwiesen worden, daß die Wasserbildung aus  $O_2/H_2$ -Gemischen an einem dauernd mit wäßrigen Elektrolyten benetzten Pt-Kontakt als Reduktion des molekularen  $O_2$  durch den im Platin gelösten, atomaren H verläuft, im Sinne der Oxydationstheorie von H. Wieland<sup>2)</sup>, und zwar in den zwei Stufen:



Bei normaler Sättigung des Platins mit atomarem H verläuft 2. so schnell, daß  $H_2O_2$  nach außen nicht in die Erscheinung tritt. Bei mangelnder H-Sättigung läßt sich aber  $H_2O_2$  mittels Titanschwefelsäure<sup>3)</sup> sicher nachweisen, wie auch Franz Fischer und Walter König<sup>4)</sup> an der Anode eines geschlossenen Knallgas-Elementes dies bestätigten.

Eine Verminderung der Sättigung des Platins mit atomarem H und damit eine Verzögerung der Knallgas-Katalyse tritt ein bei längerer Beladung des Kontaktes mit  $H_2$ -Gas infolge der Bildung von Platinhydrid<sup>5)</sup> aus dem anfänglich atomar im Platin gelösten H, etwa nach dem Schema:  $Pt + H \rightarrow Pt' H'$ . Sie macht sich in längstens 40 Min. bemerklich, nachdem man das vorher unter  $O_2$ -Gas aufbewahrte Platin unter das  $H_2$ -Gas gebracht hat.

Das Hydrid vermindert die Sättigung des Platins mit atomarem H sowohl durch Verminderung der wirksamen Oberfläche des Platins als auch dadurch, daß es sich mit dem gelösten atomaren H ins Gleichgewicht<sup>6)</sup> setzt und die Rückbildung von  $H_2$ -Molekülen aus 2 H-Atomen befördert. So ist das zuvor mit  $O_2$  beladene Platin alsbald nach Bedeckung durch  $H_2$  an atomarem H reicher als nach etwa 40 Min., und weil die im und am Platin gelösten H-Atome mit  $O_2$  viel schneller reagieren als das Platinhydrid, muß die fortan mit G bezeichnete Geschwindigkeit der Knallgas-Katalyse am Platin am größten sein alsbald nach Verdrängung des vorausbeladenden  $O_2$  durch das Knallgas. Sie sinkt bei wiederholtem Nachfüllen von Knallgas merklich und ganz auffällig nach  $H_2$ -Beladung des Platins, wie dies schon wiederholt<sup>7)</sup> nachgewiesen und erklärt wurde.

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, B. **55**, 573, 1265 [1922].

<sup>2)</sup> B. **54**, 2353 [1921], **55**, 36 [1922].

<sup>3)</sup> K. A. Hofmann, B. **55**, 1265 [1922].

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. **135**, 169.

<sup>5)</sup> K. A. Hofmann, B. **56**, 1166 [1923]; Earle A. Harding, Am. Soc. **40**, 1508 [1918].

<sup>6)</sup> F. Foerster, Elektrochemie, S. 316.

<sup>7)</sup> B. **56**, 1166 [1923].

Aber auch die Vorbeladung mit  $O_2$  vermindert die katalysierende Kraft des Platins, wenn auch viel weniger als die mit  $H_2$ , weil allmählich träges Platinoxyd entsteht, das man bekanntlich für den zu niedrigen Potentialwert<sup>8)</sup> des Knallgas-Elementes verantwortlich macht und das auch die  $G$  vermindert, wenn das Knallgas Ozon enthält, wie wir fanden.

Beides, nämlich sowohl Hydrid- als auch Oxyd-Bildung läßt sich während der Knallgas-Katalyse vermeiden durch Anlegung von Wechselstrom, und damit steigt  $G$  sehr erheblich, wie hier gezeigt werden soll.

Die Wasserbildung aus den am Platin bereits aufgenommenen H-Atomen und  $O_2$ -Molekülen verläuft, wie schon M. Bodenstein<sup>9)</sup> gefolgert hat, mit fast unmeßbar großer Geschwindigkeit; aber Zeit wird verbraucht bei dem Zutritt von  $H_2$ - und  $O_2$ -Molekülen aus dem Gas zum Platin. Hierbei eilt  $H_2$  bei sonst gleichen Bedingungen dem  $O_2$  voraus, weil er etwa viermal<sup>10)</sup> so schnell durch die das Platin benetzende Flüssigkeitshaut hindurchdiffundiert als letzterer, und so wird nach vorausgegangener  $O_2$ -Beladung das Platin unter der Knallgas-Bedeckung sehr schnell zu einem kräftigen Pt-H-Pol (von etwa +0.05 V gegen die Normal- $H_2$ -Elektrode in  $n/1$ -Schwefelsäure<sup>11)</sup>), der nicht nur auf  $O_2$  unter Wasserbildung, sondern auch auf Titansulfat sehr deutlich reduzierend wirkt, was wir hier an verschiedenen Beispielen näher betrachten wollen.

Könnte man die Zeit, die  $O_2$  für die Diffusion durch die Flüssigkeitshaut verbraucht, abkürzen, etwa durch ein schnell reduzierbares und schnell wieder autoxydierbares Oxyd, das vom Platin adsorbiert wird, dann müßte die Geschwindigkeit der Knallgas-Katalyse  $G$  steigen, gegenüber der am reinen Platin beobachteten. Dies gelingt, wie sich zeigen wird, durch Zusatz sehr kleiner Mengen Vanadinsulfat zur  $n/10$ -Schwefelsäure, wobei ein niederes Oxyd, wahrscheinlich V(4), d. h. mit 4-wertigem Vanadin, äußerst fest am Platin gebunden wird.

#### I. Reduktion und Oxydation durch $H_2/O_2$ -Gemische am Pt-Kontakt.

Knallgas (33.3%  $O_2$ ) wird am Platin schließlich restlos zu  $H_2O$  umgesetzt, so daß weder H noch O überbleiben, um andere Stoffe in wäßriger Lösung zu reduzieren bzw. zu oxydieren. Aber während der Katalyse ist dies zeitweise möglich, weil der  $O_2$  des Gases etwa viermal langsamer zum Kontakt hindiffundiert als der  $H_2$  des Gases. Dieser letztere wird deshalb auch bei Knallgas-Bedeckung ein starkes H-Potential entfalten, wie dies früher<sup>12)</sup> schon von uns gefunden wurde, und damit gelöste Stoffe vorübergehend reduzieren können, was mit Titansulfat<sup>13)</sup> gezeigt worden ist.

Sinkt die Fähigkeit des Platins, den  $H_2$  zu aktivieren, d. h. atomar zu lösen (z. B. infolge zu langer Beladung mit  $H_2$ ), so kann der langsamere hinzutretende  $O_2$  zeitweise am Kontakt überschüssig sein und so als erste Reduktionsstufe von  $O_2$  das  $H_2O_2$  vorübergehend auftreten<sup>14)</sup>.

Die Verzögerung der Wasserbildung infolge der im Vergleich mit  $H_2$  geringeren Diffusionsgeschwindigkeit des  $O_2$  zum Kontakt läßt auch, wie schon gezeigt wurde, die maximale Geschwindigkeit der  $H_2O$ -Bildung von

<sup>8)</sup> F. Foerster, loc. cit., S. 203.      <sup>9)</sup> Ph. Ch. 46, 725 [1903].

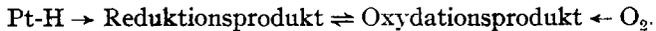
<sup>10)</sup> Bone und Wheeler, Phil. Trans. Roy. Soc. 206 [1906].

<sup>11)</sup> K. A. Hofmann, B. 55, 580 [1922].      <sup>12)</sup> B. 55, 580 [1922].

<sup>13)</sup> B. 55, 1270 [1922].      <sup>14)</sup> loc. cit., S. 1268.

der Zusammensetzung des Knallgases zum höherem  $O_2$ -Gehalt von ca. 40% abrücken. Auch solche  $O_2/H_2$ -Gemische mit überschüssigem  $O_2$  können zeitweise auf die das Platin benetzende Lösung noch reduzierend wirken, wenn die gelösten Stoffe sehr schnell vom Pt-H-Pol reduziert werden, so daß der aus dem Gas eindiffundierende  $O_2$  nachhinkt.

Solche Stoffe werden zwischen dem Pt-H und dem  $O_2$  die Wasserbildung nur dann vermitteln, wenn ihre Reduktionsprodukte vom  $O_2$  wieder aufoxydierbar sind nach dem Schema:



Verlaufen Reduktion des Stoffes am Pt-H und Wiederoxydation an der äußeren Schicht durch den von außen zutretenden  $O_2$  sehr schnell, so kann für letzteren der Diffusionsweg: Pt-H  $\leftarrow$  Flüssigkeit  $\leftarrow O_2$ , zeitlich verkürzt werden, so daß bei gut arbeitendem Pt-H-Pol die Wasserbildung durch den am Platin adsorbierten, gelösten Stoff beschleunigt wird.

Um hierfür geeignete Stoffe aufzufinden, wurden gemäß vorstehender Betrachtung zunächst solche gesucht, die bei möglichst großem  $O_2$ -Überschuß im Gas am Platin noch merklich reduziert werden und weiterhin solche Stoffe, die nach endgültiger Reduktion durch reinen  $H_2$  bei möglichst geringem  $O_2$ -Gehalt im Gas am Platin merklich wieder aufoxydiert werden. Zwischen diesen Grenzen beginnender Reduktion und Rückoxydation müssen Gemische auftreten, in denen das Verhältnis der Konzentrationen von Reduktions- und Oxydationsprodukt nach dem  $H_2$ - bzw.  $O_2$ -Gehalt des Gases variiert.

### Beschreibung der Versuche.

Verwendet wurden die schon früher<sup>15)</sup> beschriebenen platinieren, säurefesten Tonrohre, die in engen U-Röhren zur Hälfte mit der betreffenden Lösung und zur Hälfte mit dem Gasgemisch bedeckt waren. Mittels einer Pipette wurden Proben der Lösung aus unmittelbarer Nähe des Kontaktrohres genommen und mit  $n/40$ - $KMnO_4$  titriert. Dies wurde wiederholt, bis innerhalb 4 Stdn. keine deutliche Änderung des Oxydationswertes mehr erfolgte. Weil es nicht möglich ist, in Bezug auf die Wirksamkeit als Pt-H-Pol völlig gleiche Kontakte herzustellen, konnten nur Näherungswerte ermittelt werden, die aber genügen, um vorstehende Fragen zu beantworten.

a) Titansulfat in 15%  $SO_4H_2$  mit einem Titan-Gehalt, der bei vollständiger Reduktion zu  $Ti(3)$ <sup>16)</sup> einem Verbrauch von 16 ccm  $n/40$ - $KMnO_4$  für 5 ccm Lösung entspricht.

Gefunden: nach 12-stdg. Beladung mit reinem  $H_2 = 15$  ccm Permanganat-Verbrauch, d. h. fast vollkommene Reduktion von  $Ti(4)$  zu  $Ti(3)$  durch den reinen Pt-H-Pol. Deutliche Reduktion von  $Ti(4)$  zu  $Ti(3)$  noch bei einem Gehalt von 36%  $O_2$  im  $H_2/O_2$ -Gemisch; d. h. auch ein mäßiger Überschuß an  $O_2$  über die Knallgas-Zusammensetzung = 33.3%  $O_2$  kann die reduzierende Wirkung des Pt-Poles nicht ganz unterdrücken.

Deutliche Oxydation nach vollkommener Reduktion zu  $Ti(3)$  erst bei 20%  $O_2$ .  $Ti(3)$  ist demgemäß zu unempfindlich gegen  $O_2$ , als daß es zur Beschleunigung der Knallgas-Katalyse dienlich sein könnte.

b) Uranylsulfat-Lösung in 15%  $SO_4H_2$  mit einem Uran-Gehalt, der bei vollständiger Reduktion zu  $U(4)$  einem Verbrauch von 20 ccm  $n/40$ - $KMnO_4$  für 5 ccm Lösung entspricht.

Gefunden: nach 12-stdg. Beladung mit reinem  $H_2 = 19.5$  ccm Permanganat-Verbrauch, d. h. vollkommene Reduktion von  $U(6)$  zu  $U(4)$  durch den reinen Pt-H-Pol.

<sup>15)</sup> B. 55, 1265 [1922].

<sup>16)</sup> Die eingeklammerte Zahl bedeutet die Wertigkeit in der betreffenden Oxydationsstufe.

Deutliche Reduktion von U(6) zu U(4) noch bei 45 % O<sub>2</sub> im H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisch, d. h. Uranylsulfat ist auch bei einem Überschuß von 12 % O<sub>2</sub> über die Knallgas-Zusammensetzung am Pt-Pol noch reduzierbar.

Deutliche Oxydation nach vollkommener Reduktion zu U(4) erst bei 40 % O<sub>2</sub>. U(4) ist demnach viel zu unempfindlich gegen O<sub>2</sub>, als daß es als Beschleuniger der Knallgas-Katalyse dienen könnte.

c) Eisenammoniumalaun in 15 % SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, entsprechend 12 ccm  $n_{/40}$ -KMnO<sub>4</sub> für 5 ccm bei vollkommener Reduktion zu Fe(2), wird von reinem H<sub>2</sub> am Pt vollkommen zu Fe (2) reduziert und zeigt beginnende Reduktion noch bei 45 % O<sub>2</sub>, wird aber als Fe (2) bei 40 % O<sub>2</sub> noch nicht merklich oxydiert und fällt deshalb für den obengenannten Zweck gleichfalls fort.

d) Vanadylsulfat in 15 % SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, entsprechend 17.6 ccm  $n_{/40}$ -KMnO<sub>4</sub> für 5 ccm bei vollkommener Reduktion zu V (3), wird von reinem H<sub>2</sub> am Pt fast ganz zu V (3) reduziert, und auch bei 40 % O<sub>2</sub> beträgt der Permanganat-Verbrauch noch 7.6 ccm für 5 ccm, bei 5 % O<sub>2</sub> 14.4 ccm Verbrauch.

Vanadylsulfat wird also noch bei sehr hohem O<sub>2</sub>-Gehalt des Gases, etwa bis 45 % O<sub>2</sub>, merklich reduziert, aber schon bei 5 % O<sub>2</sub> werden die niederen Oxyde teilweise wieder oxydiert. Deshalb eignet sich dieser Stoff zur Beschleunigung der H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Katalyse am Pt-Pol, wie der folgende Abschnitt zeigt.

## II. Beschleunigung der Knallgas-Katalyse durch Vanadinsalz.

Zu diesen Versuchen diente ein glühend platiniertes säurefestes Tonrohr von 9 cm Länge, 0.8 cm äußerem und 0.6 cm innerem Durchmesser mit einer Oberfläche von rund 40 qcm ohne die Poren. Dieser Kontakt war in einem Schenkel eines U-Rohres untergebracht, dessen anderer Schenkel zu einer Meßbürette verlängert war. Bis auf den Gasraum von ca. 36 ccm ist der Apparat mit der  $n_{/1}$ -Schwefelsäure gefüllt, so daß das Fortschreiten der Wasserbildung aus dem Gas am Kontakt durch das Sinken des Flüssigkeitsspiegels in der Meßbürette gemessen werden kann. Die geringen Druckverschiebungen während der Messung sind hier zu vernachlässigen, weil die charakteristische Volumenabnahme sich nur auf ca. 7 ccm erstreckt. Im übrigen sei auf die frühere Mitteilung<sup>17)</sup> verwiesen.

Die zunächst mit reiner  $n_{/1}$ -Schwefelsäure vorgenommenen Messungen bestätigten nur die loc. cit. mitgeteilten Ergebnisse, nämlich die sehr beträchtliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit (fortan mit G bezeichnet) von Knallgas durch vorausgegangene Beladung des Kontaktes mit reinem O<sub>2</sub>-Gas sowie die starke Verminderung nach H<sub>2</sub>-Beladung infolge der Bildung von trägem Hydrid, das sich unter dem Wasserstoff allmählich einstellt, und bei wiederholter Knallgas-Vereinigung abnimmt, wobei G wächst. Nach Sauerstoff-Bedeckung nimmt bei wiederholter Knallgas-Katalyse G ab, weil sich wieder geringe Mengen Hydrid bilden, natürlich weniger als unter reinem H<sub>2</sub>.

Durch einen Zusatz von 2 g Uranylsulfat auf 1  $n_{/1}$ -Schwefelsäure wird unter Reduktion zu U(4) die G für Knallgas, wie nach I zu erwarten steht, stark herabgedrückt, und zwar etwa auf die Hälfte.

Dagegen erhöht ein Zusatz von 0.5 g VO<sub>3</sub>.NH<sub>4</sub> auf 1  $n_{/1}$ -Schwefelsäure G auf das Fünffache, wie die folgende Figur 1 erkennen läßt.

a) Linie 1 zeigt die sehr bedeutende Steigerung der Knallgas-Katalyse G nach O<sub>2</sub>-Vorbeladung des Kontaktes durch das Vanadinsalz gegenüber der reinen Schwefelsäure, vergl. 3. Diese Steigerung kann nicht vorgetäuscht sein durch einfachen Verbrauch von H<sub>2</sub> seitens der Vanadinsäure, weil 100 ccm dieser Lösung bei vollständiger Reduktion zu V(3) nur 10 ccm

<sup>17)</sup> K. A. Hofmann, B. 55, 575 [1922], 56, 1165 [1923].

H<sub>2</sub>-Gas aufnehmen können, und am Kontakt nur etwa 1–2 ccm Lösung der Reduktion ausgesetzt sind. Auch der Verbrauch an H<sub>2</sub> durch den bei der Vorbeladung aufgenommenen O<sub>2</sub> beträgt weniger als 1 ccm und spielt hier keine für die gemessene Volumenabnahme bemerkliche Rolle. Die Steigerung wird bewirkt durch ein in sehr geringer Menge am Pt-Kontakt adsorbiertes niederes Vanadinoxid (V(4), wie sich zeigen wird), das den O<sub>2</sub> auf den Pt-H-Kontakt übermittelt, und zwar viel schneller, als dies durch bloße Diffusion von O<sub>2</sub> in der benetzenden Flüssigkeit möglich ist. Das vermittelnde Oxid bildet sich aus V(5) während der Knallgas-Katalyse in steigender Menge, wie dies die Zunahme von G nach wiederholten, unmittelbar aufeinanderfolgenden Knallgas-Füllungen in Linie 2 zeigt. Auch an den einzelnen Linien 1 und 2 ist dies zu erkennen; denn diese, besonders 1, nehmen anfangs geraden und nach etwa 1 Min. ansteigend gekrümmten Verlauf. In dieser Zeit hat die Menge des wirksamen V(4) zugenommen.

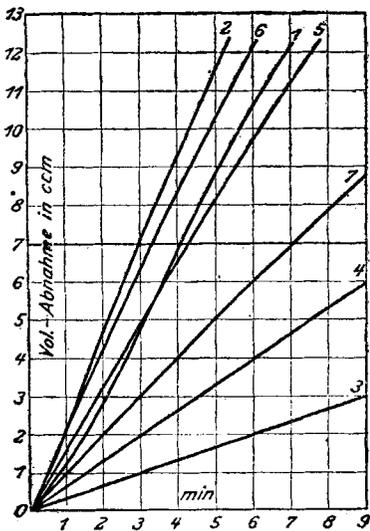


Fig. 1.

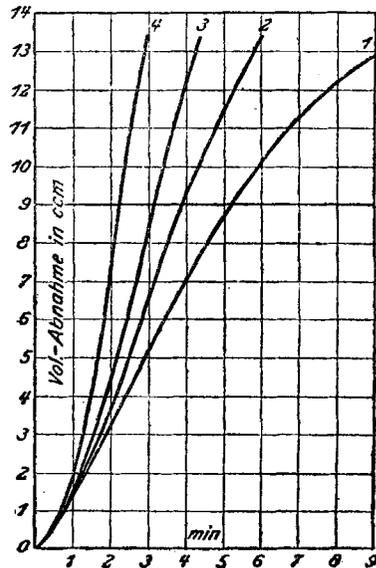


Fig. 2.

Die späteren abnehmenden Krümmungen sind belanglos, weil sie nur auf der nach etwa 7 ccm Volumenabnahme<sup>18)</sup> beginnenden Tauchung des Kontaktes in die nachsteigende Flüssigkeit beruhen.

b) Nach H<sub>2</sub>-Vorbeladung zeigt sich ähnlich wie bei reiner Schwefelsäure eine starke Verminderung von G (vergl. Linie 4 gegenüber der O<sub>2</sub>-Vorbeladung bei Linie 1) und eine sehr bedeutende Steigerung von G bei erneuter Knallgas-Füllung, vergl. 5, die bei 4-maliger Knallgas-Füllung auf Linie 6 führt.

Diese qualitative Übereinstimmung der Änderung von G bei reiner Säure und bei V-haltiger Säure beruht auf der Beeinflussung des Pt-H-Pols durch die vorausgehende Beladung: Bildung von trägem Hydrid während

<sup>18)</sup> siehe die horizontale Linie.

der  $H_2$ -Beladung und Verminderung des Hydrides durch den  $O_2$  des Knallgases bzw. völlige Beseitigung des Hydrids durch reinen  $O_2$ . Quantitativ aber zeigt sich ein großer Unterschied insofern, als nicht nur bei a  $G$  viel größer ist als in reiner Säure, vergl. 3, sondern auch bei b. Hier ist durch die  $H_2$ -Vorbelaugung am Pt-Kontakt das  $V(5)$  zu  $V(3)$  reduziert worden, und dieses begünstigt die  $O_2$ -Übertragung aus dem Gas zum Pt-H-Pol. Noch besser als  $V(3)$  vermag dies  $V(4)$ , das sich aus dem  $V(3)$  durch den  $O_2$  des Knallgases teilweise bildet und das rapide Steigen von  $G$  bei Linie 5 nach Linie 4 bewirkt. Noch mehr  $V(4)$  entsteht bei kurzer  $O_2$ -Beladung nach Linie 6, und deshalb wird dann  $G$  noch merklich weiter gesteigert, so daß schließlich die anfängliche Schädigung durch  $H_2$ -Vorbelaugung verschwindet.

Daß  $V(4)$  der wirksamste Überträger des  $O_2$  ist und nicht  $V(5)$  oder  $V(3)$ , folgt auch aus der Farbe der Lösung am Kontakt. Diese ist bei maximalem  $G$  dauernd grüngelb, was einer Mischung von  $V(5)$  gelb mit  $V(4)$  blau entspricht, und nach langer Knallgas-Betätigung zeigt sich die blaue Farbe von  $V(4)$  mit entsprechendem Permanganat-Verbrauch bei der Titration.

Dieses  $V(4)$  sitzt außerordentlich fest am Pt-Kontakt; denn es kann auch bei tagelangem Waschen mit verd. Schwefelsäure nicht beseitigt werden, wohl aber bei gleichzeitiger anodischer Oxydation zu  $V(5)$ .

Durch das  $V(4)$  wird  $G$  auf das für den gegebenen Pt-Kontakt erreichbare Maximum gebracht, indem der sonst träge durch die benetzende Flüssigkeitshaut eindiffundierende Sauerstoff nunmehr nach Maßgabe seines Verbrauchs am Pt-H-Pol diesem übermittelt wird. Deshalb liegt hier die maximale  $G$  bei der Zusammensetzung des Knallgases und nicht wie bei reiner  $n/1$ -Schwefelsäure bei 40%  $O_2$ .

Mit 40%  $O_2$  und mit 25%  $O_2$  gibt der vorher mit  $O_2$  bedeckte Kontakt ziemlich dieselben  $G$  wie für Knallgas. Nach wiederholter Füllung mit 25%  $O_2$  sinkt  $G$  auf Linie 7, und es zeigt sich am Kontakt die rotbraune Farbe der Vanadinpersäure, die nur aus  $H_2O_2$  entstanden sein kann. Diese Bildung von  $H_2O_2$  aus  $O_2$  und  $2H$  ist zunächst sehr auffallend, weil der Kontakt stets mit Gas von überschüssigem  $H_2$ -Gehalt (25%  $O_2$  und 75%  $H_2$ ) bedeckt wird, und man annehmen sollte, daß hierdurch die völlige Reduktion des  $O_2$  zu  $H_2O$  begünstigt würde. Aber wie früher<sup>19)</sup> und auch hier wiederholt nachgewiesen wurde, sinkt bei überschüssigem  $H_2$ -Gehalt des Gases die Fähigkeit des Platins, als Pt-H-Pol zu wirken, merklich, dies zeigt auch die niedrige Lage von Linie 7, und schließlich gelangt der  $O_2$  des Gases schneller zum Kontakt, als er dort zu  $H_2O$  reduziert werden kann. Dann bleibt die erste Reduktionsstufe des  $O_2$ , nämlich  $H_2O_2$ , erhalten, und  $V(5)$  wird nicht mehr reduziert, sondern mit  $H_2O_2$  zu Pervanadinsäure vereinigt.

Bei allen diesen Versuchen spielt die dauernde, gleichmäßige Benetzung des Kontaktes mit der wäßrigen Flüssigkeit eine sehr bedeutende Rolle, um vergleichbare  $G$ -Werte zu erhalten. Diese Benetzung geschieht dadurch in gleichmäßiger Weise, daß vor jeder Einfüllung von Gas der Gasrest herausgelassen wird, wobei die Flüssigkeit nachsteigt und den ganzen Kontakt bedeckt. Füllt man aber neues Gas zum noch vorhandenen Gasrest, so trocknet der Kontakt oben allmählich ab, die Flüssigkeitshaut wird dünner und damit die Diffusion von  $H_2$  und  $O_2$  zum Platin beschleunigt, wodurch  $G$  wächst, die Temperatur steigt und der Kontakt schließlich bis zum Erglühen gebracht werden kann.

<sup>19)</sup> B. 55, 1205 [1922].

### III. Beschleunigung der Knallgas-Katalyse durch Wechselstrom.

Nach dem Vorausgehenden und Früheren ist die Reaktionsgeschwindigkeit von  $H_2/O_2$ -Gemischen am Platin nach vorausgegangener  $O_2$ -Beladung eine viel größere als nach  $H_2$ -Beladung, weil der Sauerstoff das träge Hydrid beseitigt und so die darauffolgende zeitweise Sättigung des Platins mit atomarem H ermöglicht.

Doch schädigt schon 24-stdg.  $O_2$ -Beladung die Wirksamkeit des Platins merklich, wenn auch viel weniger als entsprechende  $H_2$ -Beladung; denn auf dem Platin entstehen langsam die trägen Daueroxyde. Ein idealer, völlig oxyd- und hydrid-freier Pt-Pol müßte noch beträchtlich schnellere Katalyse zeigen als die bisherigen, mit  $O_2$  oder  $H_2$  vorbeladenen Kontakte.

Um diesem idealen Höchstwerte näherzukommen, müßte man nach  $O_2$ -Vorbeladung während der Katalyse die Anwesenheit bzw. Bildung von Daueroxyd und Hydrid verhindern. Dies gelingt, wie sich zeigen wird, mittels Wechselstrom<sup>20)</sup>-Belastung des Kontaktes, wobei auch noch die mit der Ionenwanderung zusammenhängenden Konvektionströme in der adsorbierten Flüssigkeit eine schnelle Zirkulation hervorrufen, welche das Eindiffundieren von  $H_2$  und  $O_2$  zum Platin begünstigt.

Zu diesen Versuchen diente dieselbe Anordnung wie unter II, doch war das säurefeste Tonrohr stärker platinisiert als dort, um die Wirksamkeit des Platins möglichst groß zu machen. Dieser Kontakt in einem Schenkel des U-Rohres erhielt den Strom durch einen starken Platindraht und leitete ihn durch die  $n/1$ -Schwefelsäure zu einem langen Platindraht, der durch die Meßbürette des anderen Schenkels in den Elektrolyten führte. Zu Beginn der Ablesung tauchte das Kontaktrohr 3 cm in die Flüssigkeit, während 6 cm der Rohrlänge mit dem Knallgas bedeckt waren.

Der Wechselstrom wurde von einem Gleichstrom-Umformer variabler Periodenzahl geliefert. Die durchgehende Stromstärke konnte an einem Milliampèremeter von geringem Widerstand, die Klemmenspannung an einem Hitzdraht-Voltmeter abgelesen werden. Der Strom wurde in dem Augenblick eingeschaltet, von dem ab die Volumenabnahme des Gases gemessen wurde. Die Ergebnisse sind aus Zeichnung 2 ersichtlich. Die bei Ordinate 9 gezogene Horizontale bedeutet, daß hier der Kontakt eben zur Hälfte von der Flüssigkeit bedeckt ist. Alle Versuche wurden mit reinem Knallgas vorgenommen. Vor jeder Messung war der Kontakt 12 Stdn. mit reinem Sauerstoff beladen, was sich später als überflüssig erwies, weil hier die Wirkung der Vorbeladung vom Wechselstrom ausgeschaltet wird.

Linie 1 zeigt die infolge der stärkeren Platinierung erhöhte Geschwindigkeit G der Knallgas-Katalyse in  $n/1$ -Schwefelsäure ohne Wechselstrom, Linie 2 mit Wechselstrom von 0.075 A und 35 V Klemmenspannung, Linie 3 von 0.1 A und 41 V, Linie 4 von 0.16 A und 72 V, wobei die durch die Stromwärme bewirkte Ausdehnung auf Grund von Messungen mit reiner  $N_2$ -Füllung eliminiert ist.

Man erkennt die sehr bedeutende Beschleunigung von G durch den Wechselstrom von zunehmender Stärke bei 50 Perioden. Steigerung der Periodenzahl auf 1000 bringt fast keine Änderung bei gegebener Stromstärke und Spannung. Die Wirkung des Stromes macht sich erst von ca. 1 Min. an bemerklich, wie die Aufwärtskrümmung der Linien in ihrem unteren Teil zeigt.

<sup>20)</sup> Über die depolarisierende Wirkung der kathodischen Wechselstrom-Phase auf Sauerstoff-Anoden siehe G. Grube, Z. El. Ch. 24, 244 [1918]; H. v. Wartenberg, Z. El. Ch. 17, 812 [1911].

Es ist demnach der Strom wirksam, doch nicht in der Weise, daß durch die abwechselnden Elektrolysenprodukte  $2\text{H}$  und  $\text{O}$  die Moleküle  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  des Gases verbraucht werden, was einer wenigstens teilweisen Ausschaltung der Katalyse am Platin gleichkäme; denn die vom Wechselstrom gelieferten Produkte können nur unten am Kontakt, soweit dieser in die Flüssigkeit eintaucht, auftreten, während das eingefüllte Gas oberhalb des Elektrolyten am Kontakt steht und dort umgesetzt wird. Dies ergibt sich aus der stets nachgewiesenen Abhängigkeit der  $G$  von der Oberfläche des Kontaktes im Gasraum. Zudem sollte bei unmittelbarem Verbrauch des Knallgases durch die Elektrolysenprodukte,  $2\text{H}$  und  $\text{O}$ , die Periodenzahl des Wechselstroms von Einfluß sein, weil bei schnellerem Wechsel die direkte Wiedereinigung der Elektrolysenprodukte zu Wasser befördert wird, und diese demnach bei steigender Periodenzahl von ihrer Wirkung auf das Knallgas zunehmend ausgeschaltet werden müßten. Der Einfluß der Periodenzahl ist aber von 50 an sehr gering.

Auch die durch den Wechselstrom mögliche Auflockerung des Platins und eine dadurch bewirkte Steigerung der katalytischen Wirksamkeit kann die Steigerung von  $G$  nicht erklären, weil unmittelbar danach ohne Wechselstrom die  $G$  der Linie 1 sich wieder einstellt.

Auch eine Ozonisierung des Knallgases durch den Wechselstrom kommt für die Steigerung von  $G$  nicht in Betracht; denn besondere Versuche zeigten, daß stark ozonhaltiges Knallgas (ca. 0.5% Ozon) an unserem Kontakt merklich langsamer umgesetzt wird als ozon-freies Gas. Die Verminderung von  $G$  beträgt ca. 10%, was bei dem hohen Oxydationspotential von  $\text{O}_3$  zunächst auffällt, sich aber einfach dadurch erklären läßt, daß Ozon das Platin oxydiert. Wenn auch dieses Oxyd zunächst stark oxydierend wirken kann, so sinkt es doch schnell auf trägeres, niederes Oxyd herab, das die katalysierende Platinoberfläche vermindert.

Die Wirkung des Wechselstroms kann ferner nicht auf der einfachen Wechsel-Potentialänderung des Kontaktes beruhen; denn bei reinem Wasser, für das  $G$  etwas oberhalb von Linie 1 liegt, gibt Wechselstrom von mehr als 100 Volt keine nennenswerte Steigerung von  $G$ , weil hier nur wenige Milliampère durchgehen. Entscheidend für unseren Effekt ist demnach die Stromstärke, nicht die Wechselspannung.

Am besten entspricht diesen Tatsachen die Annahme, daß durch den Wechselstrom die der Knallgas-Katalyse abträglichen Platin-oxyde und -hydride beseitigt werden, so daß das Platin seine größtmögliche Wirksamkeit entfalten kann.

Diese Beseitigung der Störungen erfordert Zeit, und deshalb trennen sich die Linien erst nach etwa 1 Minute. Sind die Störungen (durch Oxyd und Hydrid) vom Wechselstrom beseitigt, dann hat auch die der Katalyse vorausgehende Beladung keinen Einfluß mehr auf  $G$ . Dies wurde hier auch durchweg beobachtet.

In untergeordnetem Maße wird die Beschleunigung von  $G$  wohl auch dadurch bewirkt, daß der Wechselstrom in der adsorbierten Flüssigkeitshaut unter Bewegung der Ionen des adsorbierten Elektrolyten konvektionsweise den Zutritt von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zum Platin beschleunigt.