

468. Eugen Spitalsky und M. Kagan: Heterogene Katalyse und elektrochemische Polarisation.

[Aus d. Laborat. für physikal. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1926.)

Es besteht offenbar eine sehr nahe Beziehung zwischen den Erscheinungen, die sich an der Oberfläche eines metallischen Katalysators abspielen und denjenigen an einer Elektrode während der elektrochemischen Polarisation. Die Absorption der Gase und die Umwandlung ihrer Moleküle bzw. Atome aus dem einen Zustand in den anderen scheint die gemeinsame Grundlage dieser beiden Erscheinungs-Komplexe zu bilden. In diesem Sinne bietet das experimentelle Studium solcher Prozesse ganz besonderes Interesse, bei welchen diese beiden Erscheinungs-Gruppen in ihrem nahen Zusammenhange zutage treten, wie z. B. der Einfluß der elektrochemischen Polarisation mit allen ihren Folgen auf die katalytische Wirkung der Metalle.

Ein solches systematisches Studium ist in unserem Laboratorium im Zusammenhange mit dem Studium der elektrochemischen Polarisations-Erscheinungen¹⁾ selbst unternommen worden; im Folgenden werden die Resultate mitgeteilt, welche uns bis jetzt die kinetische Untersuchung der Wasserstoffsperoxyd-Katalyse durch Platinmetalle ergeben hat.

Die Vorbehandlung des Katalysators mit verschiedenen Stoffen hat bekanntlich einen bemerkenswerten Einfluß auf die katalytische Aktivität insbesondere metallischer Katalysatoren, und gerade in den letzten Jahren hat man von maßgebender Seite diesen sehr interessanten Erscheinungen viel Aufmerksamkeit gewidmet. Die von Willstätter und Waldschmidt-Leitz²⁾ nachgewiesene Aktivierung des Platinmohrs durch Sauerstoff bei den Hydrierungs-Prozessen wurde ebenso ausgeprägt bei der Knallgas-Katalyse nach Untersuchungen von K. A. Hofmann³⁾ gefunden. Andererseits hat Bodenstein⁴⁾ gezeigt, daß die eigentliche Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an Platin-Kontakten praktisch momentan verläuft, und daß diese beiden Stoffe an der Katalysator-Oberfläche nicht gleichzeitig existieren können. Neuerdings hat Bodenstein⁵⁾ nach dem Vorgang von K. A. Hofmann durch Potential-Messungen an Platin-Kontakten, die von Knallgasgemischen verschiedener Zusammensetzung umgeben waren, bewiesen, daß der Platin-Kontakt entweder als Wasserstoff- oder als Sauerstoff-Pol fungiert, was die Unverträglichkeit der beiden Gase an der Platin-Oberfläche wiederum bestätigt.

In allen Fällen war bei der Platin-Wirkung die Vorbehandlung mit dem Sauerstoff der aktivierende Faktor, und dies wurde besonders von K. A. Hofmann durch die Annahme der unmittelbaren Wirkung aktiver Wasserstoffatome und der störenden Wirkung der sich am Platin-Kontakt bildenden Hydride erklärt. Eine allgemeinere, wenn auch noch schwieriger unmittelbar zu prüfende Erklärung gab Bodenstein mit der Annahme, daß ein absorbiertes Molekül notwendigerweise deformiert sein muß und sich dann nicht im normalen, reaktionsträgen Zustande befindet, und daß diejenigen Teile der Metall-Oberfläche, in welche Wasserstoff eingedrungen ist, kata-

¹⁾ Z. El. **30**, 491 [1924]. ²⁾ B. **56**, 1308 [1923], **54**, 113 [1921].

³⁾ B. **57**, 1969 [1924], **56**, 1165 [1923], **55**, 573 [1922]; vergl. auch Manchot und Gall, B. **58**, 486 [1925]. ⁴⁾ Ph. Ch. **46**, 725 [1904]. ⁵⁾ A. **440**, 178 [1924].

lytisch abgeschwächt sind und die absorbierten Moleküle weniger deformieren, d. h. weniger stark aktivieren.

Die Beziehungen, die sich bei unseren Versuchen ergeben haben, zeigen, daß die katalytische Wirksamkeit des Metalls auch bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds von der in unserem Falle elektrochemischen Vorbehandlung ziemlich stark und dabei eindeutig beeinflußt wird; in diesem Falle aber — bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds — unterscheiden sich die Verhältnisse dadurch, daß bei uns die anodische Polarisation, d. h. die elektrolytische Entwicklung des Sauerstoffes, nicht fördernd, sondern hemmend auf die katalytische Kraft des Platins wirkt, während die kathodische Polarisation sie stark erhöht.

Wir haben außerdem eine analoge systematische Untersuchung auch von solchen katalytischen Reaktionen in Lösung unternommen, bei welchen unter der katalytischen Wirkung der Metalle Reaktionen unter Entwicklung nicht von Sauerstoff, sondern von Wasserstoff stattfinden, wie z. B. bei den Salzen des zweiwertigen Chroms oder des dreiwertigen Titans. Aber auch die bei unseren Versuchen mit H_2O_2 bis jetzt erhaltenen Resultate bieten unseres Erachtens ein gewisses Interesse und können zur Orientierung dienen, zumal die von uns mit herangezogene Untersuchung der Kinetik selbst noch viel feinere Unterschiede und Erscheinungen erkennen läßt; dies ist besonders bei den Versuchen bezüglich der katalytischen Wirkung des platinieren Platins der Fall, bei welchen der Katalysator nach der Platinierung ausschließlich kathodisch behandelt wird. Ein solcher Katalysator entfaltet dann einerseits ganz besonders hohe Aktivität, und andererseits vollzieht sich die Katalyse unter sonst gleichen Bedingungen nach einer anderen kinetischen Ordnung, da die sonst ziemlich beständigen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung hier einen ausgeprägten Abfall während der Reaktion aufweisen. Bemerkenswert ist nun dabei der Umstand, daß sowohl die sehr hohe katalytische Aktivität einer solchen Elektrode, wie auch die für eine solche Vorbehandlung charakteristische, eigentümliche Kinetik nicht etwa mit einer Übersättigung oder sonst einem metastabilen Zustand der Elektrode zusammenhängt, dessen Abklingen, wie man glauben könnte, das Abfallen der Geschwindigkeitskonstanten während der Katalyse bewirkt. Dieser besondere Zustand der mit Wasserstoff beladenen, sauerstoff-freien Platin-Elektrode ist nämlich ziemlich von Dauer, und bei jeder neuen Zugabe einer weiteren Menge konz. Wasserstoffsuperoxyds zu der katalysierten Lösung weist die platinierete Elektrode, welche vorher am Ende der Reaktion eine schon ziemlich tief abgefallene Geschwindigkeitskonstante zeigte, denselben exzeptionellen Anstieg der katalytischen Aktivität und denselben Gang der Konstanten bzw. den umkehrbaren Abfall der Aktivität im Laufe der Katalyse immer wieder auf, als ob die katalytische Aktivität des Katalysators selbst eine Funktion der H_2O_2 -Konzentration in der Lösung sei. Es genügt dann aber eine auch nur schwache anodische Polarisation einer solchen Elektrode, damit alle diese Erscheinungen zum Verschwinden kommen und die Elektrode sich katalytisch normal verhält, d. h. die Katalyse mit einer kleineren und ziemlich gleich bleibenden Konstante I. Ordnung vor sich geht.

Um Platz zu sparen, wollen wir hier davon absehen, unsere Resultate schon jetzt im Sinne der einen bzw. der anderen Theorie zu deuten. Es mag vorläufig genügen, wenn wir sagen, daß unsere Ergebnisse unter der Voraus-

setzung einer Betätigung des Wasserstoffsperoxydes als eines Reduktionsmittels, welches vom aktiven atomaren Sauerstoff der Elektrode zu molekularem Sauerstoff oxydiert wird, sich mutatis mutandis mit dem Schema von Hofmann vereinigen lassen, wobei allerdings aber noch mehrere Fragen, und zwar vor allem die mit einer vermeintlichen Bildung von stabileren Oxyden bzw. von Sauerstoff-Lösungen, offen bleiben. Eine Sonderstellung nimmt aber in jedem Fall die von uns beobachtete, von der Wasserstoffsperoxyd-Konzentration abhängige, umkehrbare Änderung der katalytischen Aktivität der sauerstoff-freien, kathodisch stark polarisierten Platin-Elektrode ein; denn hierbei handelt es sich um eine Tatsache, welche vorderhand auch mit der von Bodenstein festgestellten Unverträglichkeit des Wasserstoffes und des Sauerstoffes an der Oberfläche des Katalysators nicht ohne besondere Annahmen in Einklang zu bringen ist. Der richtige Weg zur Deutung dieser Erscheinungen wird sich aber wohl dann erkennen lassen, sobald die von uns weiter fortgeführte Untersuchung genügend ins einzelne gehendes und experimentell gesichertes Material ergeben haben wird.

Als Untersuchungsobjekt diente uns die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in neutralen Lösungen an glattem und an platinisiertem Platin, sowie an Palladiumblech. Diese heterogene Katalyse wurde als solche seinerzeit vom Standpunkte der Nernstschen Diffusionstheorie auf Veranlassung von Prof. Bredig von Hrn. Teletow⁶⁾ eingehend studiert; hierbei ergab sich, daß diese Reaktion allen Forderungen der Nernst-Brunnerschen Theorie und im besonderen der Formel $K = \frac{O \cdot D}{\delta}$ genügt, in welcher K die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, O die Oberfläche des Katalysators, D der Diffusionskoeffizient und δ die Diffusionsschicht bedeutet.

Die von Teletow gefundenen und von uns im großen und ganzen bestätigten Resultate waren für uns von großer Bedeutung und haben unsere Arbeit sehr erleichtert, wenn auch Teletow sich in erster Linie für die damals vom Standpunkte der Diffusionstheorie sehr wichtige Frage bezüglich der Kinetik selbst interessierte, während für uns die katalytische Aktivität und ihre Abhängigkeit von der elektrochemischen Vorpolarisation Hauptobjekt der Untersuchung waren.

Aus diesem Grunde haben wir alle kinetischen Faktoren eliminiert, und zwar durch Innehaltung möglichst konstanter Bedingungen, wie die Größe der Elektrode: 5×2 cm, Volumen der Reaktionslösung: 450 ccm einer 1-proz. neutralen H_2O_2 -Lösung aus Mercks absolut säure-freiem Perhydrol, Entfernung des Rührers von der Elektrode: 15–18 mm, große und konstante Rührgeschwindigkeit, bewirkt durch einen speziellen Rührer, dessen Tourenzahl immer 300 betrug, wobei die Elektrode so befestigt wurde, daß sie auch bei der lebhaften Bewegung der Lösung ihre Lage in keiner Weise ändern konnte. Auf größtmögliche Sauberkeit wurde Bedacht genommen, ferner wurden Kontrollversuche, wie z. B. bezüglich des Einflusses der Glaswände, angestellt und eine konstante Temperatur von 25.0° innegehalten. Die Platinierung erfolgte nach der üblichen Vorschrift in einer blei-freien salzsäuren Lösung von chemisch reinem Platinchlorid bei einer Stromdichte von 0.025–0.03 Amp. pro qcm innerhalb 18 Min. bei Richtungsänderungen von je 1 Min. Nach der eigentlichen Platinierung wurde die Platin-Elektrode

⁶⁾ Dissertat., Heidelberg 1906; ZK. 39, 1358 [1908].

zwecks Entfernung des Chlors immer kathodisch in einer 10-proz. H_2SO_4 -Lösung bei 0.03 Amp. Stromdichte 30 Min. mit Wasserstoff behandelt und darauf je nach den Umständen entweder mehr oder weniger stark anodisch polarisiert oder in Schwefelsäure bzw. Glycerin erhitzt oder auch unmittelbar zu den katalytischen Versuchen verwendet⁷⁾.

Je nach der Art und Reihenfolge einer solchen Bearbeitung änderte sich die katalytische Wirksamkeit, und es zeigte sich im Unterschiede zu den Beobachtungen von Teletow, daß man eine sehr beständige, wenn auch nicht zu hohe katalytische Aktivität des platinieren Platins erreichen kann, wenn man einfach folgendermaßen verfährt: Nach der Platinierung und der darauffolgenden lebhaften Entwicklung des Wasserstoffes wird die Elektrode anodisch bei einer Stromdichte von etwa 0.03 Amp./qcm 20–40 Min. polarisiert und darauf, wenn nötig, zwecks Erhöhung der Aktivität wieder bei ungefähr derselben Stromdichte nochmals kathodisch polarisiert. Bei dieser Arbeitsweise erweist sich die Elektrode durchaus genügend aktiviert und ergibt hinreichend übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, welche im Laufe jedes einzelnen Versuches zufriedenstellend konstant bleiben. Aber auch bei öfters wiederholten Versuchen bzw. bei monatelangem Aufbewahren unter destilliertem Wasser behalten so behandelte Elektroden ihren Aktivitätsgrad.

Jede bedeutende Abweichung von dieser Behandlungsweise ändert die Aktivität des Platins. Die eine oder die andere elektrochemische Bearbeitung wurde nicht in der katalytischen Reaktionslösung, sondern in einem speziellen Gefäß in einer 10-proz. Schwefelsäure-Lösung ausgeführt und dann die Elektrode nach gutem Abspülen mit destilliertem Wasser wieder in die Reaktionslösung hinein gebracht.

Durch diese gesonderte Polarisation konnte die Wirkung des elektrochemischen Wasserstoffes und besonders des Sauerstoffes von der möglichen Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes und des sich aus ihm entwickelnden Sauerstoffes getrennt werden.

Zunächst soll die Tabelle I an einem typischen Fall zeigen, daß die katalytische Reaktion nach der oben geschilderten Bearbeitung der Elektrode kinetisch regelmäßig verläuft.

In dieser Tabelle, wie auch in allen anderen bedeuten: $t_2 - t_1$ die Zeit-Intervalle in Minuten, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ die Konzentration des H_2O_2 in der Reaktionslösung und $0.4343 K =$

$\frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{C_1}{C_2}$ die Geschwindigkeitskonstante.

Tabelle I.
Kinetik der Katalyse an platinierem Platin.

| Katalysator | $t_2 - t_1$ | $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ | 0.4343 K |
|---|-------------|----------------------------|----------|
| | — | 0.2705 | — |
| | 15.5 | 0.2293 | 0.0046 |
| | 34.5 | 0.1503 | 0.0053 |
| | 30.5 | 0.1061 | 0.0050 |
| | — | 0.0578 | — |
| | 34.0 | 0.0389 | 0.0051 |
| | 30.0 | 0.0271 | 0.0052 |
| Platinieretes Platin, zunächst 30 Min. kathodisch polarisiert bei 0.03 D_A und dann 50 Min. anodisch bei 0.03 D_A | | | |

⁷⁾ In dieser Arbeit werden von uns nur die Resultate mit platinierem Platin mitgeteilt.

Dieselbe Elektrode wurde dann wieder kathodisch polarisiert und danach das eine Mal in starker Schwefelsäure erhitzt und das andere Mal unmittelbar katalytisch untersucht (Tabelle 2).

Tabelle 2.
Spezieller Einfluß der kathodischen Polarisation.

| Katalysator | $t_2 - t_1$ | CH_2O_2 | 0.4343 K |
|--|-------------|-------------------------|----------|
| Dieselbe Elektrode (Tabelle I), wieder in 10-proz. Schwefelsäure 20 Min. kathodisch bei $D_A = 0.03$ polarisiert und darauf in starker H_2SO_4 auf 150° erhitzt | — | 0.2434 | — |
| | 10.5 | 0.2075 | 0.0066 |
| | 11.5 | 0.1739 | 0.0067 |
| | 10.5 | 0.1485 | 0.0065 |
| Nach einem Tage wieder kathodisch polarisiert, und zwar 10 Min. unter denselben Bedingungen, aber nicht mit H_2SO_4 erhitzt | — | 0.3477 | — |
| | 10.5 | 0.2823 | 0.0086 |
| | 10.0 | 0.2352 | 0.0079 |
| | 10.0 | 0.1974 | 0.0076 |
| | 15.5 | 0.1509 | 0.0075 |

Man sieht, daß die kathodische Polarisation in dem angegebenen Fall die katalytische Aktivität um mehr als 50% erhöht. Andererseits bewirkt das Erhitzen in starker Schwefelsäure nach der vorangehenden kathodischen Polarisation eher eine Abschwächung als eine Verstärkung der katalytischen Wirksamkeit des Platins. Weiter unten werden wir auf den Einfluß des Erhitzens in starker Schwefelsäure noch speziell zurückkommen.

Nach dem geschilderten Ergebnis haben wir bei unseren späteren Arbeiten darauf verzichtet, die heiße H_2SO_4 als Aktivierungsmittel für die aus irgend einem Grunde abgeschwächten Elektroden zu benutzen, und haben dazu regelmäßig nur noch die kathodische Polarisation verwendet.

In ganz entgegengesetztem Sinne wirkt nun die anodische Polarisation des platinieren Platins. Allerdings darf die anodische Stromdichte nicht zu niedrig sein, damit eine stärkere Hemmung der katalytischen Wirkung bewirkt wird; dann aber wird die Geschwindigkeitskonstante um ein Vielfaches verkleinert, und durch sehr starke anodische Polarisation kann man die Katalyse sogar fast zum Stillstand bringen.

Durch eine nochmalige kathodische Polarisation wird die durch den elektrolytischen Sauerstoff bewirkte Lähmung der Katalyse wieder ausgeglichen, so daß man durch abwechselnde anodische bzw. kathodische Bearbeitung die katalytische Fähigkeit des Platins nach Belieben variieren kann.

Einige Beispiele solcher abwechselnden Behandlung sind in der Tabelle 3 angeführt.

Wie man aus dem in der Tabelle zuletzt angeführten Beispiel ersieht, bringt die anodische Polarisation bei $D_A = 1$ Amp./qcm die katalytische Aktivität auf den vier- zehnten Teil herunter. Zahlreiche Versuche unter verschiedenen Bedingungen haben diese sehr interessante Tatsache immer wieder bestätigt.

Je schwächer die anodische Polarisation ist, desto weniger wird auch die katalytische Wirksamkeit des Platins abgeschwächt. So hat z. B. bei der mittleren Aktivität von $K = 0.0050 - 0.0060$ die anodische Polarisation $D_A = 0.03$ und 20 Min. die K nur um 10–20% erniedrigt. Dagegen hat bei einer Elektrode, die absolut frei von Sauerstoff war und die ganz besonders hohe Aktivität von $K = 0.0134$ besaß (Tab. 5), die relativ schwache anodische

Tabelle 3.

Katalytische Wirksamkeit des platinieren Platins bei abwechselnder kathodischer und anodischer Polarisation.

Die Elektrode Nr. 2 wurde nach der Platinierung zuerst 30 Min. kathodisch, dann 50 Min. anodisch bei $D_A = 0.03$ polarisiert; sie ergab dann $0.4343 K = 0.0054$.

| Die weitere Behandlung | $t_2 - t_1$ | $C_{H_2O_2}$ | $0.4343 K$ |
|---|-------------|--------------|-----------------------|
| Wieder kathodisch 30 Min. in 10-proz. H_2SO_4 polarisiert, $D_A = 0.03$ | — | 0.2304 | — |
| | 10.0 | 0.1986 | 0.0065 |
| | 10.0 | 0.1709 | 0.0065 |
| | 10.5 | 0.1462 | 0.0065 |
| | | | <u>Mittel: 0.0065</u> |
| Nochmals 30 Min. kathodisch polarisiert, $D_A = 0.05$ | — | 0.2617 | — |
| | 10.5 | 0.2192 | 0.0073 |
| | 11.0 | 0.1874 | 0.0062 |
| | 25.5 | 0.1314 | 0.0060 |
| | | | <u>Mittel: 0.0065</u> |
| 40 Min. anodisch polarisiert, $D_A = 0.3$ | — | 0.3253 | — |
| | 8.5 | 0.3230 | 0.0004 |
| | 13.0 | 0.3165 | 0.0007 |
| | 14.5 | 0.3029 | 0.0013 |
| | 15.0 | 0.2959 | 0.0007 |
| | 24.0 | 0.2829 | 0.0008 |
| | | | <u>Mittel: 0.0008</u> |
| 25 Min. kathodisch polarisiert, $D_A = 0.03$ | — | 0.2399 | — |
| | 10.0 | 0.2098 | 0.0058 |
| | 14.0 | 0.1756 | 0.0055 |
| | 15.0 | 0.1459 | 0.0056 |
| | | | <u>Mittel: 0.0056</u> |
| 30 Min. anodisch polarisiert, $D_A = 1$ | — | 0.1662 | — |
| | 10.0 | 0.1644 | 0.0005 |
| | 10.0 | 0.1627 | 0.0005 |
| | 18.0 | 0.1609 | 0.0003 |
| | 28.0 | 0.1568 | 0.0004 |
| | 22.5 | 0.1532 | 0.0004 |
| | | | <u>Mittel: 0.0004</u> |

Polarisation von nur $D_A = 0.05$ und 35 Min. die K auf 0.0062 heruntergedrückt. Die weitere anodische Polarisation derselben Elektrode mit $D_A = 0.3$ 40 Min. ergab schon $K = 0.0020$, und eine nochmalige mit $D_A = 0.5$ eine Stunde brachte K auf 0.00066 herunter. Es besteht also kein Zweifel, daß in unserem Falle bei der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds der elektrolytische Sauerstoff auf die katalytische Wirksamkeit des Platins ganz besonders stark hemmend wirkt.

Es wurde von uns weiter untersucht, ob die durch den elektrolytischen Sauerstoff bewirkte Hemmung der Katalyse, außer durch kathodische Behandlung, auch durch starkes Erwärmen zu beseitigen ist.

Bei seinen ermüdeten Elektroden benutzte Teletow als Aktivierungsmittel das Erhitzen in starker Schwefelsäure, in welcher er ein kräftiges Oxydationsmittel zu sehen glaubte, das hauptsächlich die von der Elektrode

okkludierten Gifte zerstören sollte, und in der Tat gelang es ihm, die Elektroden, welche z. B. nach sehr langem Stehen ihre katalytische Wirksamkeit eingebüßt hatten, durch Erhitzen in H_2SO_4 wieder zu beleben.

Offenbar gelang es uns durch unsere Vorbehandlung der Elektroden, die Ermüdung der letzteren im Laufe der Katalyse beinahe ganz auszuschießen, so daß es sich bei uns nur um die Wiederbelebung der durch anodische Polarisation (Tab. 3) passivierten Elektroden handeln konnte. Die starke Schwefelsäure bewirkte bei ca. 150° in diesem Falle auch bei uns eine sehr bedeutende Aktivierung (Tab. 4); es erschien uns aber als sehr wahrscheinlich, daß es sich dabei nicht um eine spezifische, z. B. oxydative, Wirkung der starken Schwefelsäure handelte, sondern vielmehr um eine Wirkung der erhöhten Temperatur, denn unsere katalytisch gelähmten Elektroden waren gerade mit elektrolytischem Sauerstoff stark überladen.

Wir haben dann noch versucht, dieselbe Aktivierung durch Erhitzen in Glycerin bzw. Wasser zu erzielen, was uns auch vollständig gelang (Tab. 4).

Tabelle 4.

Aktivierung des durch anodische Polarisation passivierten Katalysators durch Erhitzen.

| 0.4343 K der anodisch polarisierten Elektrode | Bedingungen des Erhitzens | 0.4343 K katalytische Wirkung nach dem Erhitzen |
|--|---|--|
| 0.00022 | Erhitzt in starker H_2SO_4 5 Min. bei 120° | 0.00131 |
| — | nochmals in H_2SO_4 5 Min. bei 160° | 0.00271 |
| — | nochmals in H_2SO_4 20 Min. bei 160° | 0.00464 |
| 0.00032 | in kochendem Wasser 15 Min. bei 100° | 0.00069 ⁸⁾ |
| 0.00089 | in Glycerin 15 Min. bei 165° | 0.00583 |

Man erreicht also denselben Effekt wie in Schwefelsäure auch in Glycerin. Das Erwärmen in kochendem Wasser auf nur 100° bewirkt allerdings eine nur schwache Aktivierung. Es folgt daraus, daß es gerade die erhöhte Temperatur als solche ist, welche die die Katalyse hemmende Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffes beseitigt.

Bei unseren systematischen Versuchen haben wir, wie gesagt, für die Aktivierung unserer Katalysatoren die kathodische Polarisation benutzt, da das wiederholte Erhitzen offenbar durch die mechanische Veränderung der platinieren Schicht zur Verminderung ihrer katalytischen Wirksamkeit führte.

Bemerkenswerte Beziehungen ergaben sich bei Elektroden, welche ihrer Vorbehandlung nach vollständig frei von elektrolytischem Sauerstoff waren. Frisch platinieren Elektroden wurden ausschließlich kathodischer Polarisation unterworfen und dann nach gutem Abwaschen in destilliertem Wasser unmittelbar zur katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds verwendet. In der Tabelle 5 sind Beispiele solcher kinetischen Versuche zusammengestellt.

Die in dieser Tabelle angeführten Versuche sind unmittelbar nacheinander ausgeführt worden, ohne irgend welche spezielle Nachbehandlung der Elektrode zwischen den einzelnen Versuchen und sogar ohne die Elektrode aus der Reaktionslösung herauszunehmen, wobei die Reaktionslösung durch Zu-

⁸⁾ Noch längeres Erhitzen in kochendem Wasser gab keine Erhöhung der Konstante.

Tabelle 5.

Kinetische Untersuchung von Elektroden, die vollständig frei von elektrolytischem Sauerstoff sind.

(Unmittelbar nach der Platinierung 30 Min. bei $D_A = 0.03$ Amp./qcm kathodisch polarisiert.)

| Versuch I | | | Versuch II | | | Versuch III | | |
|-------------|-------------------------|----------|-------------|-------------------------|----------|-------------|-------------------------|----------|
| $t_2 - t_1$ | CH_2O_2 | 0.4343 K | $t_2 - t_1$ | CH_2O_2 | 0.4343 K | $t_2 - t_1$ | CH_2O_2 | 0.4343 K |
| — | 0.2841 | — | — | 0.2976 | — | — | 0.2982 | — |
| 15.0 | 0.1957 | 0.0108 | 10.0 | 0.2381 | 0.0097 | 10.0 | 0.2299 | 0.0113 |
| 14.5 | 0.1479 | 0.0084 | 10.5 | 0.1921 | 0.0089 | 14.0 | 0.1756 | 0.0084 |
| 17.0 | 0.1126 | 0.0070 | 20.5 | 0.1361 | 0.0073 | 17.0 | 0.1338 | 0.0070 |
| 22.5 | 0.0813 | 0.0062 | 21.5 | 0.0990 | 0.0064 | 52.0 | 0.0701 | 0.0054 |
| 33.5 | 0.0513 | 0.0060 | 32.0 | 0.0654 | 0.0056 | | | |
| | | | 36.5 | 0.0418 | 0.0053 | | | |

gabe von 30-proz. H_2O_2 jedesmal wieder auf die ursprüngliche Konzentration und dasselbe Volumen gebracht wurde.

Wir sehen hier eine anomal hohe katalytische Aktivität des Platins, welche in keinem anderen Falle erreicht wird, nicht einmal durch dieselbe kathodische Polarisation, wenn die Elektrode vorher in irgend einem Moment den elektrolytischen Sauerstoff aufnehmen konnte.

Ebenso beobachtet man nur in diesem Falle bei vollständigem Ausschluß einer anodischen Polarisation den kinetischen Verlauf der Katalyse mit stark abfallenden Geschwindigkeitskonstanten, welche bei einem neuen Zusatz von H_2O_2 wieder sehr hoch werden.

Wenn wir die eigentliche katalytische Fähigkeit des Katalysators durch den Faktor β in der Formel $K = \frac{O \cdot D \cdot \beta}{\delta}$ ausdrücken, so kommen wir zu dem Schluß, daß bei vollständigem Fernhalten des elektrolytischen Sauerstoffes die eigentliche katalytische Fähigkeit β von der Konzentration des H_2O_2 umkehrbar beeinflusst wird.

Es wurde nun dieselbe Elektrode nach Abschluß des Versuches III (Tab. 5) 30 Min. bei $D_A = 0.03$ anodisch polarisiert und dann wieder katalytisch untersucht. Jetzt verlief die Katalyse nach der Gleichung erster Ordnung mit einem mittleren Wert der Konstante von 0.0055.

Die beschriebene, eigentümliche Erscheinung wiederholte sich unter analogen Verhältnissen stets, auch wenn die Höchstwerte der Geschwindigkeitskonstanten von der Stärke der Platinierung und der Beschaffenheit der Platinmohr-Schicht abhängig sind. So bekamen wir z. B. bei sehr schwacher Platinierung bei $D_A = 0.025$, 15 Min., wobei die platierte Schicht viel dünner und blasser aussah als sonst, eine Geschwindigkeitskonstante von nur 0.0052 und keinen bedeutenden Abfall der Konstante. Dagegen ergaben sich bei stärkerer Platinierung, 25 Min., $D_A = 0.06$, und darauffolgender kathodischer Polarisation die anfänglichen Werte von 0.0134, in einem anderen Falle von 0.0112 mit starkem umkehrbarem Abfall während der Katalyse und dann wieder mit normalem monomolekularem Verlauf nach anodischer Polarisation mit einer viel kleineren Geschwindigkeitskonstante, welche durch die nachträgliche starke anodische Polarisation ($D_A = 0.5$ Amp./qcm, 30 Min.) auf den Wert 0.00066 heruntergebracht wurde.