

# Die katalytische Zersetzung wässriger Lösungen von Ameisensäure durch die Platinmetalle IV

Von

Erich Müller und Wilhelm Loerpabel

Ans dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Sächsischen Technischen Hochschule in Dresden

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

In einer Reihe früherer Mitteilungen<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß die Zersetzung wässriger Lösungen von Ameisensäure in Kohlen säure und Wasserstoff bei 100° C durch sämtliche Platinmetalle bewirkt werden kann. Freilich ist ihre Geschwindigkeit, wenn die auf irgendeinem Wege hergestellten fertigen Metalle — selbst in feiner Verteilung als Mohr — genommen werden, nur bei einigen überhaupt merklich, z. B. beim Osmium, bei anderen nicht festzustellen. Dagegen wird sie entweder erst meßbar oder stark erhöht, wenn die Metalle in Gestalt ihrer Verbindungen angewandt werden. Eingehender wurden diese Verhältnisse aber bisher nur am Osmium untersucht. Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf sämtliche Platinmetalle Os, Ir, Pt, Ru, Rh und Pd.

## I. Abhängigkeit der Katalyse von der Zeit.

Es handelt sich zunächst darum, bei jedem einzelnen Metall die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Zeit zu verfolgen und die Resultate miteinander zu vergleichen.

Als Salze wurden die folgenden stets in äquimolekularen Mengen verwendet:  $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_3IrCl_6 \cdot 12H_2O$ ,  $H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $RuCl_3$ ,  $RhCl_3$  und  $PdCl_2$ . 50 cm<sup>3</sup> 10%ige Ameisensäure, in der sich 1.7 g Natriumformiat gelöst befanden, wurden in einem Kölbchen mit Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt. Nachdem letzteres zum Sieden gekommen war, wurde aus einem Wägeröhrchen das Salz durch ein im Stopfen befindliches Glasrohr eingeworfen und dieses verschlossen. Danach wurden in bestimmten Zeitabschnitten die entwickelten Gase gemessen, nachdem sie durch den Rückflußkühler in einem Gasfangrohr über konzentrierter KCl-Lösung aufgefangen worden waren. Wir benutzten hiezu das von Müller und Friedrichs<sup>2</sup> angegebene Gas-

<sup>1</sup> Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 307; 29, 1923, S. 395; 30, 1924, S. 493.

<sup>2</sup> Erich Müller u. F. Friedrichs, Z. ang. Chem. 38, 1925, S. 724.

fangrohr, in dem man das gesammelte Gas direkt unter Atmosphärendruck ablesen kann, ohne es zuvor in ein zweites Rohr mit Niveauröhr überführen zu müssen. Ein Rührer mit Quecksilberschluß gestattete, während der Dauer eines Versuches

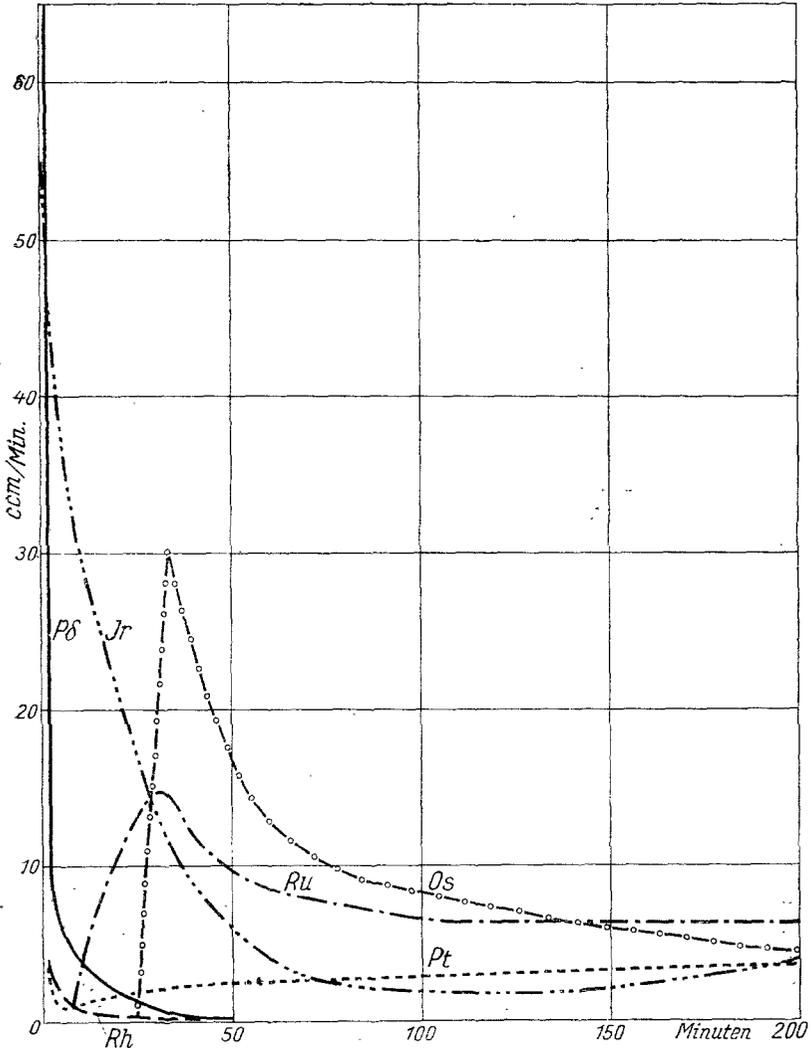


Fig. 1.

die Reaktionsflüssigkeit in Bewegung zu halten. Das Zahlenmaterial findet sich unter den Versuchen 1—6 und ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Als Abszissen dienen die Zeiten in Minuten, als Ordinaten die Zersetzungsgeschwindigkeiten, ausgedrückt in Kubikzentimetern entwickeltes Gas pro Minute.

Versuch 1.

Osmium, 0.172 g  $K_2OsO_4 \cdot 2 aq$

Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$	Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$
0—1	7	7	33—45	236	19.7
1—3	8	4	45—60	176	11.6
3—24	11	0.5	60—90	276	9.7
24—26	17	8.5	90—150	354	5.9
26—30	95	23.8	150—240	370	4.1
30—33	91	30.3			

Sa. 1641

Versuch 2.

Iridium, 0.28 g  $Na_3IrCl_6 \cdot 12 aq$

Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$	Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$
0—1	55	55	50—60	40	4
1—2	40	40	60—70	30	3
2—5	107	35.6	70—85	33	2.2
5—9	113	28.2	85—100	30	2
9—15	114	24.0	100—120	36	1.8
15—20	105	21.0	120—150	66	2.2
20—25	81	16.2	150—180	80	3
25—30	68	13.6	180—210	108	3.6
30—40	97	9.7	210—240	126	4.2
40—50	60	6			

Sa. 1419

Versuch 3.

Platin, 0.21 g  $H_2PtCl_6 \cdot 2 aq$

Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$	Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$
0—1	4	4	60—90	93	3.1
1—2	1	1	90—120	99	3.3
2—5	4	1.3	120—150	105	3.5
5—20	19	1.8	150—210	222	3.7
20—40	35	1.8	210—300	348	3.9
40—60	56	2.8			

Sa. 986

Versuch 4.

Ruthenium, 0.16 g  $RuCl_3$

Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$	Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$
0—8	8	1	40—50	92	9.2
8—11	13	4.3	50—60	86	8.6
11—15	33	8.2	60—90	204	6.8
15—24	119	13.2	90—120	191	6.4
24—30	91	15.2	120—300	1271	6.7
30—40	122	12.2			

Sa. 2176

## Versuch 5.

Rhodium, 0·16 g RhCl<sub>3</sub>

Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.	Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.
0—1	4	4	6—15	4	0·5
1—2	3	3	15—30	4	0·3
3—6	5	1·7	30—60	Spur	—

Sa. 20

## Versuch 6.

Palladium, 0·13 g PdCl<sub>2</sub>

Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.	Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.
0—1	65	65 K.	9—15	8	1·3
1—3	25	12·5 } <sub>Agf.</sub>	15—30	16	1·1
3—9	24	4 } <sub>Agf.</sub>	30—45	Spur	—

Sa. 138

Die für Os und Ru gefundenen Kurven unterscheiden sich typisch von denen der anderen Metalle durch das Vorhandensein einer Inkubationszeit. Ist diese vorüber, so steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit, besonders plötzlich beim Os, zu einem Maximalwert an, um dann zuerst schnell, dann langsamer einem nahe konstanten Wert zuzustreben. Bei den anderen induktionsfreien Metallen liegt das Maximum gleich zu Beginn und ist beim Rh und Pt kleiner, beim Pd und Ir größer als beim Os und Ru. Auch bei ihnen erlahmt die Katalyse nach dem Maximum, besonders am Pd, außerordentlich schnell. Am Pd und Rh kommt sie binnen kurzer Zeit auf unmerkliche Beträge, beim Pt erreicht sie ein Minimum, um dann langsam wieder anzusteigen, beim Ir hält sie sich nach dem ersten Fall auf einer immerhin noch beträchtlichen Höhe, um erst in späteren Stadien sich wieder zu erheben.

## II. Die Inkubationszeit.

Es sei zunächst auf die Bedeutung der Inkubationszeit eingegangen. Schon früher wurde sie beim Osmium als die Zeit angesprochen, die zur Reduktion der Verbindung zum Metall nötig sei, indem davon ausgegangen wurde, daß nur letzteres zur Katalyse befähigt sei. Denn die Inkubationszeit wird nicht beobachtet, wenn man als Katalysator fein verteiltes metallisches Osmium und nicht seine Verbindungen benutzt. Dagegen sprechen nun aber Angaben in der Literatur, nach denen die Ameisensäure nicht fähig sein soll, Osmiumverbindungen bis zum Metall zu reduzieren<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Otto Ruff, Z. anorg. Chem. 65, S. 429; Ber. D. ch. G 50, 1917, S. 484.

Der chemische Nachweis, daß das Osmium, welches in der Gestalt einer chemischen Verbindung verwendet worden war, nach Beendigung der Inkubationszeit als Metall vorliegt, scheiterte bisher an der stark kolloiden Natur der Lösung, die eine Trennung durch Filtration unmöglich machte und an der leichten Oxydierbarkeit fein verteilten Osmiums.

Dagegen führte ein anderer Weg zum Ziele, der es gestattet, die während der Inkubationszeit sich abspielenden Vorgänge zu verfolgen. Von Müller und Schwabe<sup>4</sup> wurde gezeigt, daß

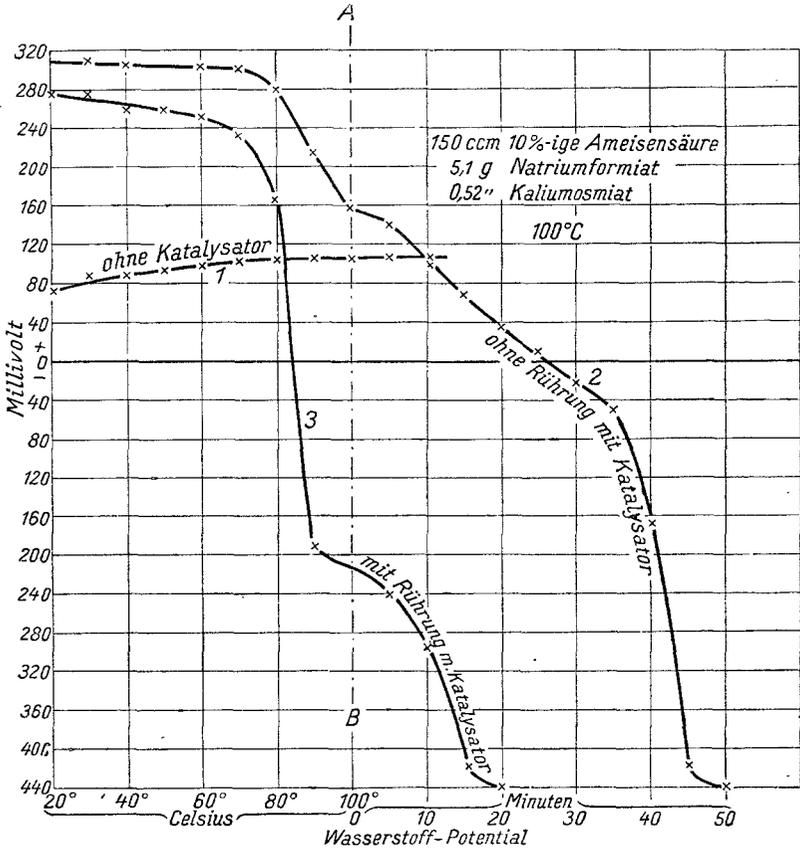


Fig. 2.

ein fein verteilter tätiger metallischer Katalysator sein Potential einem glatten Platinblech, welches in die Ameisensäure taucht, mitteilt. Kennt man also das Potential des fein verteilten Osmiummetalls in der Säure, so kann man aus dem Verlauf des Potentials eines solchen Platinbleches erkennen, ob und wann die Reduktion der zugesetzten Osmiumverbindung zu Metall erfolgt ist.

<sup>4</sup> Erich Müller und Kurt Schwabe, Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 170.

Die diesbezüglichen Versuche wurden mit derselben oben beschriebenen Apparatur ausgeführt, nur wurde durch den Stopfen des Kölbchens noch die Platinelektrode und der eine Schenkel des zur Normal-Kalomel-Elektrode führenden Hebers geführt. Die Potentiale wurden gegen diese Elektrode durch Kompensation mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Die Resultate werden nur in graphischer Darstellung mitgeteilt. Als Abszissen dienen die Minuten nach Beginn des Versuches, als Ordinaten die Potentiale in Millivolt. Nullordinate ist das Potential der aus der H-Ionenkonzentration der Lösung berechneten reversiblen Wasserstoffelektrode, welches angenähert auch das Potential ist, welches das Platinblech bei Gegenwart fein verteilten metallischen Osmiums annimmt.

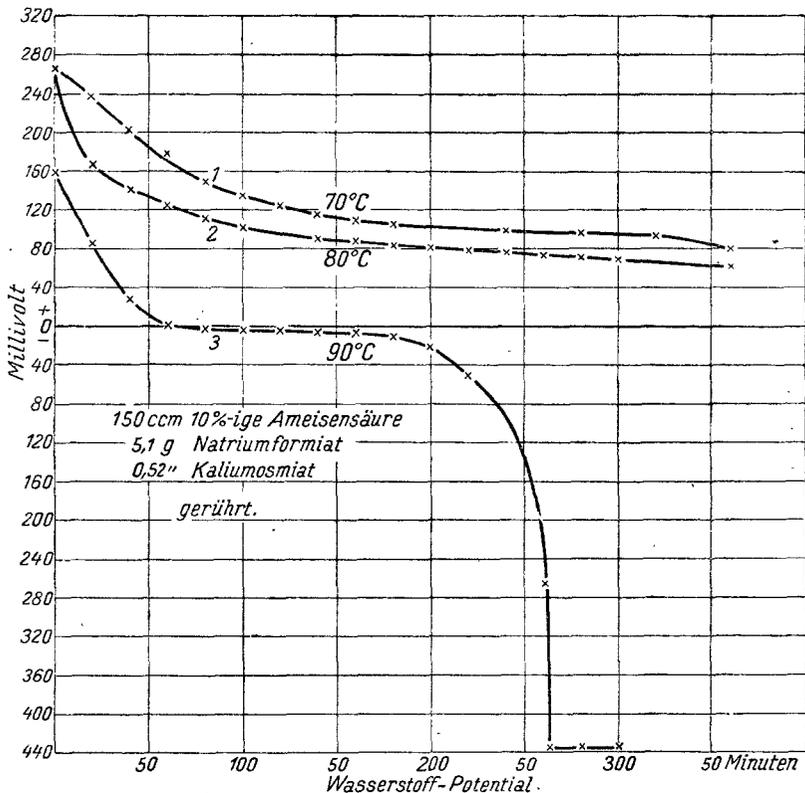


Fig. 3.

Fig. 2 bringt die Ergebnisse von drei Versuchen, Kurve 1 ohne Katalysator, 2 mit Katalysator (Kaliumosmiat) ohne Rührung, Kurve 3 wie 2 mit Rührung. Der Katalysator wurde in der Kälte zugegeben und danach die Lösung gleichmäßig auf 100° erwärmt. Die während dieser Zeit mit der Temperatur sich vollziehenden Potentialänderungen sind bis zur Linie AB

zu erkennen. Von da ab handelt es sich um die zeitlichen Änderungen bei der konstanten Temperatur von 100° C.

Aus Kurve 1 folgt, daß ohne Katalysator an dem glatten Platinblech die Ameisensäure ihre reduzierenden Eigenschaften im Potential absolut nicht zum Ausdruck bringt. Da sie von selbst in Wasserstoff und Kohlensäure zerfallen kann, sollte man mindestens das Wasserstoffpotential erwarten, während in Wirklichkeit das Potential viel edler liegt. Bei Gegenwart des Osmiates (Kurve 2 und 3) messen wir zunächst dessen Oxydationspotential, dasselbe sinkt mit steigender Temperatur erst langsam, dann schneller nach der Wasserstoffseite und weiter bei der konstanten Temperatur von 100° C mit der Zeit, schneller mit

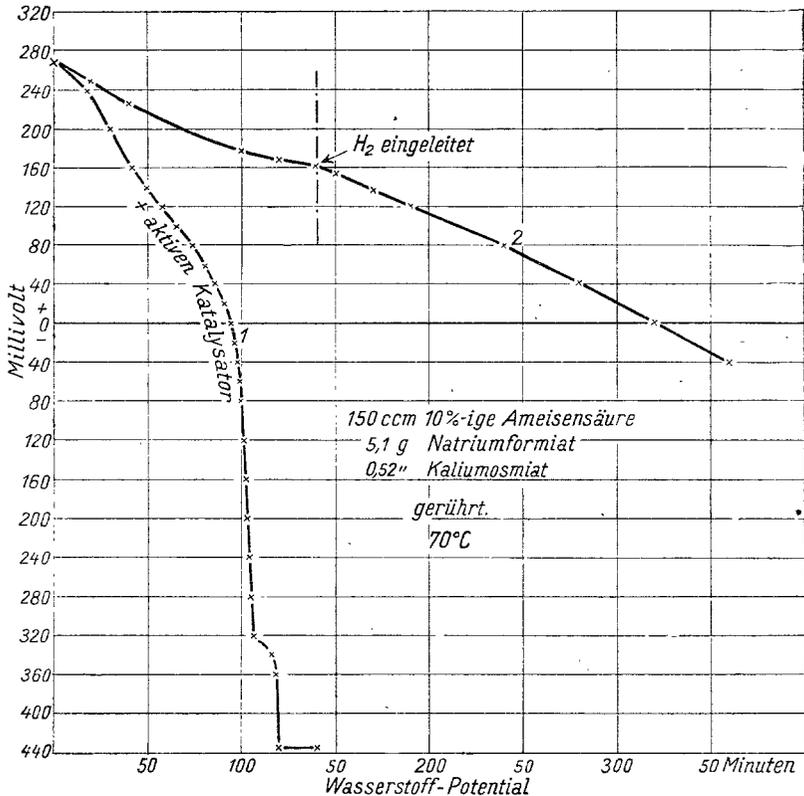


Fig. 4.

als ohne Rührung, bis es schließlich in beschleunigtem Absturz das Wasserstoffpotential erreicht. In diesem Moment setzt die katalytische Zersetzung der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff ein.

Der Verlauf der Kurve 3 in Fig. 2 ließ auf die Möglichkeit schließen, daß bei hinreichendem Zuwarten auch bei Temperaturen unter 100° die katalytische Zersetzung eintreten würde. Wie

aber Fig. 3 zeigt, liegt bei 70 und 80° die Potentialkurve, selbst nach 6 Stunden, noch stark auf der Oxydseite, während bei 90° nach 4 Stunden das Wasserstoffpotential erreicht wird und damit auch die Zersetzung beginnt. Die Inkubationszeit hängt also stark von der Temperatur ab.

Daß das Ausbleiben der Katalyse bei 70° nicht dem Umstande zuzuschreiben ist, daß das metallische Osmium bei den niederen Temperaturen nicht zu katalysieren vermag, sondern dem, daß das Osmium nicht zu Metall reduziert wurde, geht

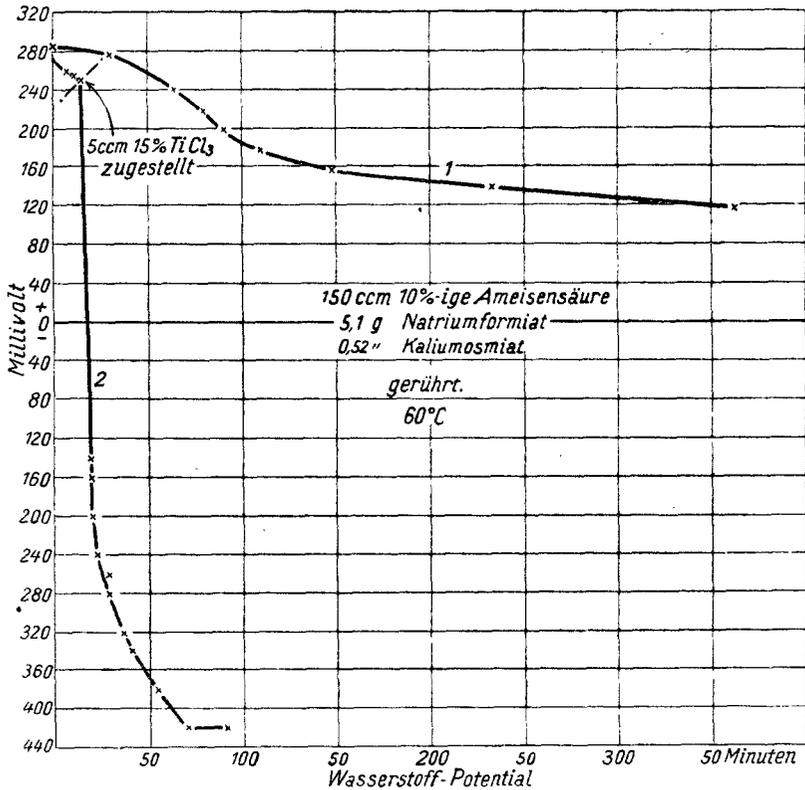


Fig. 5.

daraus hervor, daß die Kurve bei 70° einen ganz anderen Verlauf nimmt, wenn man außer dem Osmiat noch 2 cm<sup>3</sup> einer Lösung zusetzt, in der die Katalyse bereits stattgefunden hatte, die also etwa 0.003 g metallisches Osmium enthält.

Fig. 4, Kurve 1, zeigt den dann eintretenden Verlauf, zeigt insonderheit, daß hier das Potential in 2 Stunden auf das Wasserstoffpotential absinkt; damit tritt (wenn auch schwache) Katalyse ein.

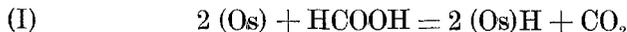
Hieraus geht hervor, daß das metallische Osmium des „aktiven Katalysators“ die Reduktion auch seiner Verbindungen

durch die Ameisensäure katalytisch zu beschleunigen vermag. Denn daß nur das metallische Osmium und nicht seine Verbindungen die Ameisensäure in  $H_2$  und  $CO_2$  zu zersetzen vermag, daß also während der Inkubationszeit eine Reduktion der Verbindungen des Osmiums zu Metall stattfindet, kann nach dem Verlauf der Potentialkurven nicht mehr bezweifelt werden.

Bei  $60^\circ$  vermag gemäß Fig. 5, Kurve 1, der Zusatz von  $2\text{ cm}^3$  aktiver, Metall enthaltender Osmiumlösung auch nach 6 Stunden keine Katalyse herbeizuführen. Die Potentialkurve hält sich infolgedessen auf der Oxydseite. Dagegen bringt ein Zusatz von Titanchlorid, der so bemessen ist, daß er das zugegebene Osmiat zur Hälfte zu Osmium zu reduzieren vermag, die Kurve schon nach 60 Minuten auf das Wasserstoffpotential und die Ameisensäure zur ganz schwachen Katalyse (siehe Fig. 5, Kurve 2).

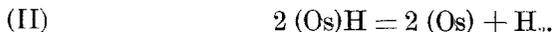
Das Titanchlorid reduziert offenbar, im Gegensatz zur Ameisensäure, momentan das Osmiat zu Osmiummetall und dieses beschleunigt katalytisch die Reduktion des restlichen Osmiats durch die Ameisensäure. Der Zusatz des Titanchlorids hat mithin denselben Effekt, wie der Zusatz einer größeren Menge „aktiven Osmiums“.

Die Verhältnisse liegen also folgendermaßen (siehe Theorie am Schluß). Das fein verteilte metallische Osmium adsorbiert den Wasserstoff der Ameisensäure, wobei deren  $CO_2$  frei wird, etwa nach



(wobei [Os] kein Atom, sondern ein aus mehreren Atomen zusammengesetztes Metallteilchen sein soll).

Ist keine Osmiumverbindung zugegeben, so geben zwei solche Adsorptionsverbindungen beim Zusammentreffen Wasserstoffgas und Osmium



Sind dagegen Osmiumverbindungen zugegeben, so reagieren sie schneller mit diesen etwa nach



Hiedurch wird einmal die katalytische Beschleunigung der Reaktion zwischen der Osmiumverbindung und der Ameisensäure durch das metallische Osmium verständlich, indem letzteres als Wasserstoffüberträger wirkt, und weiter sieht man ein, daß eine Katalyse der Ameisensäure unter Auftreten gasförmigen Wasserstoffes erst eintreten kann, wenn der größte Teil der Osmiumverbindung zu Metall reduziert ist.

Fig. 4, Kurve 2, stellt einen Versuch dar, bei dem die Ameisensäure-Formiatlösung zunächst mit dem Osmiat (ohne aktiven Katalysator) 140 Min. bei  $70^\circ$  gehalten und dann gasförmiger Wasserstoff eingeleitet wurde. Man sieht, daß hierbei das

Potential selbst nach 6 Stunden noch nicht auf das Wasserstoffpotential abgesunken, also auch die Reduktion des Osmiats zu Metall bis dahin noch nicht erfolgt ist. Es fehlt in diesem Falle eben das fein verteilte Osmiummetall zur Übertragung des Wasserstoffes auf die Osmiumverbindung. Immerhin lehrt ein Vergleich der Kurven 2, Fig. 4, und 1, Fig. 3, die sich beide auf  $70^\circ$  beziehen, daß der gasförmige Wasserstoff die Reduktion des Osmiats etwas beschleunigt. Doch ist das offenbar nur der Vermittlung der aus Platin bestehenden Meßelektrode zu verdanken, die aber keinesfalls so stark ist und sein kann wie die einer kleinen Menge fein verteilten Osmiums.

Während der Inkubationszeit, also bevor das Wasserstoffpotential erreicht ist, findet eine ganz schwache Gasentwicklung statt. Die Analyse ergab, daß es sich in diesem Gebiete nur um Kohlensäure handelt; auch ein Zeichen, daß eine Reduktion der Osmiumverbindungen durch die Ameisensäure statthat. Aus den Potentialkurven scheint hervorzugehen, daß sich diese wenigstens in drei Stufen vollzieht. Besonders deutlich erkennt man dies aus Kurve 3, Fig. 3, bei  $90^\circ$  C. Dem anfänglich schnellen Abfall derselben entspricht die schneller verlaufende erste Reduktion, der anschließende horizontale Verlauf der zweiten langsamen und der darauf folgende Sturz der dritten, zum Metall führenden, die eben durch dieses Metall eine katalytische Beschleunigung erfährt.

Es wurde auch versucht, die während der Inkubationszeit entwickelte Kohlensäure quantitativ zu bestimmen. Die Ameisensäure wurde zunächst ohne Osmiat auf  $90^\circ$  C erwärmt unter gleichzeitigem Durchleiten  $\text{CO}_2$ -freien Stickstoffes. Nach Zugabe des Osmiats wurden die Gase durch ein Chlorkalziumrohr (natürlich nach Passieren eines Kühlers) und durch einen Kaliapparat geführt, welcher nach Beendigung des Versuches gewogen wurde. Bis zur Erreichung des Wasserstoffpotentials durfte der Versuch nicht fortgeführt werden, da sonst nicht nur Oxydationskohlen- säure, sondern auch katalytisch entstandene gefunden worden wäre. Der Versuch wurde deshalb schon nach Erreichung des Potentials von  $-0.29$  Volt unterbrochen. Bei zwei Versuchen wurden so erhalten für  $0.1735$  g Osmiat  $0.0239$  und  $0.0233$  g  $\text{CO}_2$ , während für den Übergang  $\text{Os (6)} \rightarrow \text{Os}$   $0.0624$  g verlangt werden. Es scheint hienach der Hauptteil der Reduktion zu Metall ganz kurz vor und nach Erreichung des Wasserstoffpotentials stattzufinden, was eine Erklärung für das außerordentlich plötzliche Ansteigen der Katalyse zu ihrem größten Umfange abgeben würde.

Wir haben auch bei den anderen 5 Platinmetallen analoge Messungen angestellt. Stets wurde hierbei so verfahren, daß die Ameisensäure-Formiatlösung zunächst auf  $100^\circ$  erhitzt und dann die abgewogene Menge des Platinsalzes zugegeben wurde. Sofort danach wurde mit der Potentialmessung begonnen. Es würde zu weit führen, die einzelnen Versuche anzugeben. In jedem Falle:

zeigte sich ganz zu Beginn ein Oxydationspotential, welches mehr oder weniger schnell auf das Wasserstoffpotential absank. In Tabelle 1 sind die Zeiten zusammengestellt, die bei den einzelnen Metallen zur Erreichung desselben benötigt wurden. Damit trat auch regelmäßig die katalytische Zersetzung der Ameisensäure in die Erscheinung. Bei den stark katalysierenden Metallen war hierbei das Potential während der Katalyse unedler als bei den schwach katalysierenden. Hieraus folgt, daß diejenigen Metalle, welche praktisch keine Inkubationszeit zeigen, solche sind, deren Salze schnell durch die Ameisensäure zu Metall reduziert werden.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Katalysator	Zeit zur Erreichung des $H_2$ -Potentials	$H_2$ -Potential Mi. Volt
7	Os	19 Minuten	— 445
8	Ir	2 "	— 456
9	Pt	2 "	— 400
10	Ru	22 "	— 430
11	Rh	2 "	— 405
12	Pd	$\frac{1}{2}$ "	— 440

Tabelle 2.

Lösung 50  $cm^3$  10%ige Ameisensäure, 0.175 g  $K_2OsO_4$ , Temp. 100° C, nicht gerührt.

Vers. Nr.	Zusatz	Inkub.-Zeit Min.	Maximum $cm^3/Min.$
13	Null	48	30
14	Natriumformiat 1.7 g	42	62
15	" 13.6 "	15	124
16	" 28.2 "	10	136
17	Natriumazetat 3.4 "	30	77
18	" 27.2 "	19	58
19	Natriumsulfat 1.77 "	46	55
20	" 3.55 "	48	60
21	$Na_2HPO_4$ , 12 aq 8.96 "	62	72
22	NaCl 1.46 "	110	18
23	KCl 1.86 "	110	16
24	NaCl 11.68 "	190	6

Wenn laut Literaturangaben die Reduktionsmöglichkeit der Osmiumverbindungen durch die Ameisensäure verneint wird, so beruht das darauf, daß man nicht hinreichend lange gewartet hat. Zudem hängt die Inkubationszeit auch nicht nur, wie wir bereits sahen, von der Temperatur und von der Rührung, sondern auch von der Gegenwart von Salzen ab. Die Tabelle 2 enthält die Inkubationszeit der Ameisensäure ohne und mit Zusätzen bei 100° C.

Bei all den mit Salzzusätzen ausgeführten Versuchen, bei denen übrigens nicht gerührt wurde, war der qualitative Ver-

lauf derselbe, schon in Fig. 1 bei Os gezeigte: Nach beendeter Inkubationszeit plötzlicher Anstieg der Zersetzungsgeschwindigkeit zu einem Maximum und anschließend mehr oder weniger schnelle Erlahmung. Die beobachteten maximalen Zersetzungsgeschwindigkeiten sind in der Tabelle mit angeführt und zeigen sich, ebenso wie die Inkubationszeit, abhängig von der Natur und der Menge des zugesetzten Salzes, doch nicht immer im gleichen Sinne; z. B. sinkt beim Formiat die Inkubationszeit mit der Menge, während sie beim Natriumchlorid steigt. Es handelt sich hier um mehrere Einflüsse auf die Erscheinungen, die sich überlagern.

Da neutrale und alkalische Formiatlösungen wenig oder gar nicht durch metallisches Osmium katalysiert werden, so scheint nur die undissoziierte Ameisensäure der Zersetzung zu unterliegen. Deren Konzentration wird durch ihr Salz vergrößert, daher der Anstieg des Maximums mit der Menge des letzteren. Mit sinkender  $H^+$ -Konzentration bzw. steigendem  $p_H$  steigt aber die Reduktionsgeschwindigkeit und damit verkürzt sich auch die Inkubationszeit.

Weniger durchsichtig ist die Wirkung der anderen Salze. Auffallend ist die ungemein große Verlängerung der Inkubationszeit bei den Chloriden. Man könnte hier an eine Komplexbildung mit dem Osmium denken, die seine Reduktionsgeschwindigkeit stark herabsetzt. Dann wäre aber die sehr verminderte Zersetzungsgeschwindigkeit nach beendeter Inkubationszeit nicht zu verstehen. Die Beobachtung, daß bei Gegenwart der Chloride die Lösungen schon vor Beginn der Zersetzung den sonst sich zeigenden kolloiden Charakter nicht aufwiesen, deutet vielmehr darauf hin, daß die Chloride stark aggregierend wirken, vielleicht nicht allein auf das Osmiummetall, sondern auch auf eine vor dessen Bildung aus dem Osmiat auftretende Zwischenstufe (Oxyd), wodurch die Reduktion verzögert wird. Die Bedeutung der Aggregationsgeschwindigkeit für die Zersetzungsgeschwindigkeit wird sich ja später noch zeigen.

Im übrigen muß auch noch darauf hingewiesen werden, daß sich die Inkubationszeit noch etwas verlängert, wenn sich über der Ameisensäurelösung Luft befindet.

Nach Aufklärung der Ursache für die Inkubationszeit soll nun auf die bei allen Metallen bzw. Metallsalzen nach ihrer Reduktion zu Metall beobachtete Erlahmung der Katalyse eingegangen werden, die aus Fig. 1 zu erkennen ist.

### III. Erlahmung der Katalyse.

Daß der steile Abfall der durch Osmiat hervorgerufenen Katalyse nach Erreichung des Maximums nicht durch die Abnahme der Konzentration der Ameisensäure bedingt ist, wurde schon früher dadurch erwiesen, daß ein Zusatz frischer Ameisen-

säure die Katalyse nicht wesentlich belebt. Dagegen konnte gezeigt werden, daß eine erneute Zugabe der Osmiumverbindung sofort eine Steigerung der Geschwindigkeit bewirkt. Damit ist nahegelegt, daß die Erlahmung auf eine Änderung des Zustandes des katalysierenden Metalls zurückzuführen ist. Die erheblich größere katalytische Wirkung der Platin-Salze gegen die der Metalle wurde schon auf den größeren Dispersitätsgrad geschoben, in dem die Metalle zur Wirkung gelangen, wenn sie aus dem Salz durch Reduktion in statu nascendi entstehen. Dieser Dispersitätsgrad muß aber mit der Zeit abnehmen. Durch Zusatz eines Schutzkolloides, der Gelatine, gelang es dann auch, die Er-

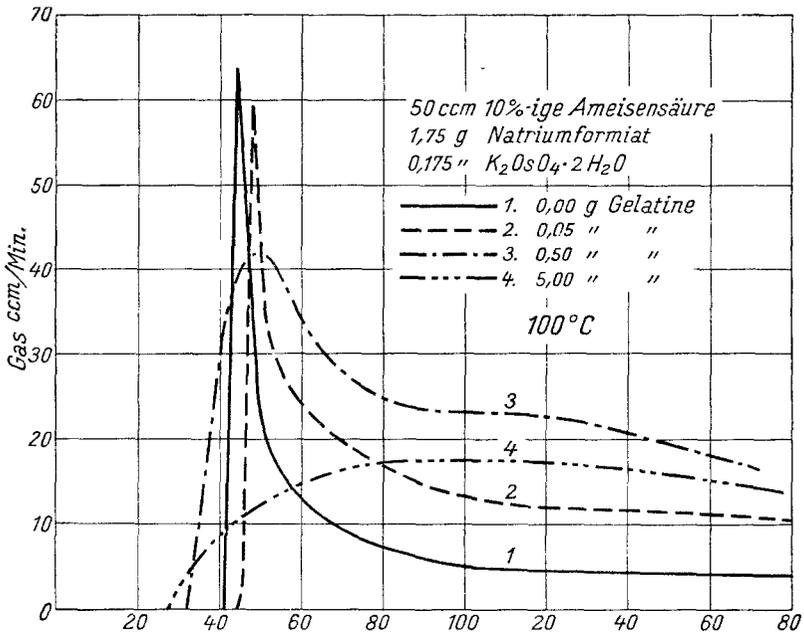


Fig. 6.

lahmung der Katalyse wesentlich aufzuhalten. In Fig. 6 ist die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Konzentrationen der Gelatine und bei Verwendung von Osmiat dargestellt. Man sieht aus den Kurven 1, 2 und 3, daß mit dem Wachsen derselben die Erlahmung der Katalyse wesentlich zurückgeht. Allerdings sinkt damit auch das erreichbare Maximum. Bei großem Gelatinezusatz tritt ein solches überhaupt nicht mehr auf (Kurve 4). Der Verlauf der Kurve 4 kann nur so erklärt werden, daß die katalytische Beschleunigung, welche das Osmiummetall auf die Reduktion seiner Verbindungen ausübt und welcher der plötzliche Anstieg zum Maximum zugeschrieben wurde, durch die Gelatine vermindert wird.

## Versuch 25.

Osmium, 0·172 g  $K_2OsO_4 \cdot 2 aq$ 

Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$	Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$
0—27	16	0·6	60—90	277	9·2
27—30	17	5·7	90—120	234	7·8
30—35	47	9·4	120—150	201	6·7
35—40	50	10	150—180	180	6·0
40—45	52	10·4	180—210	157	5·2
45—60	153	10·2	210—240	135	4·5

Sa. 1519

## Versuch 26

Iridium, 0·28 g  $Na_3IrCl_6 \cdot 12 aq$ 

Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$	Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$
0—1	5	5	45—60	423	28·2
1—5	222	55·5	60—90	646	21·5
5—10	382	76·4	90—120	446	14·9
10—15	367	73·4	120—150	325	10·8
15—20	326	65·2	150—180	247	8·2
20—25	290	58	180—210	167	6·5
25—30	255	51	210—270	315	5·2
30—45	577	38·4			

Sa. 4993

## Versuch 27.

Platin, 0·21 g  $H_2PtCl_6 \cdot 2 aq$ 

Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$	Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$
0—1	15	15	90—120	189	6·3
1—2	7	7	120—150	206	6·9
2—5	8	2·7	150—180	255	8·5
5—15	20	2	180—210	318	10·6
15—60	79	1·8	210—240	312	10·4
60—90	103	3·4			

Sa. 1514

## Versuch 28.

Ruthenium, 0·16 g  $RuCl_3$ 

Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$	Zeit in Min.	$cm^3$	$cm^3/Min.$
0—45	25	0·5 Klar	120—150	310	10·3
45—60	75	5·2	150—180	320	10·7
60—90	219	7·3	180—210	272	9·7
90—120	250	8·3	210—240	237	7·9

Sa. 1708

Versuch 29.

Rhodium, 0.16 g RhCl<sub>3</sub>

Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.	Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.
0—1	10	10	30—60	29	0.9
1—3	18	9	60—90	25	0.8
3—5	12	6	90—120	21	0.7
5—10	10	2	120—180	39	0.6
10—20	14	1.4	180—240	30	0.5
20—30	9	0.9			

Sa. 217

Versuch 30.

Palladium, 0.13 g PdCl<sub>2</sub>

Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.	Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.
0—1	67	67 Kolloid	10—20	10	1 *
1—3	35	17.5 *	20—30	8	0.8 *
3—5	10	5 *	30—45	6	0.4 *
5—10	12	2.4 *	45—75	Spur	— *

Sa. 148

Auch bei allen anderen Platinmetallen ruft die Gegenwart der Gelatine eine verstärkte Katalyse hervor. Die Versuche 25 bis 30 entsprechen den Versuchen 1 bis 6, Fig. 1, nur daß die 50 cm<sup>3</sup> 10%iger Ameisensäure + 1.7 g Natriumformiat noch 1 g Gelatine gelöst enthielten. In Fig. 7 sind die Resultate dieser Versuche in derselben Weise wie in Fig. 1 graphisch zusammengestellt. Ein Vergleich dieser beiden Figuren läßt den Einfluß der Gelatine deutlich hervortreten. Daß diese eine Erhöhung des Dispersitätsgrades hervorruft, sieht man schon rein äußerlich daran, daß bei ihrer Gegenwart während der Katalyse die Lösung bei sämtlichen Platinmetallsalzen ein kolloides Aussehen besitzt, ohne Gelatine nur beim Ruthenium und Osmium. In Tabelle 3 sind für die verschiedenen Metalle die in gleichen Zeiten mit und ohne Gelatine (bei Ru und Os nach Beendigung der Inkubationszeit gezählt) entwickelten Gasmengen und die durch Gelatine bewirkte prozentische Steigerung zusammengestellt.

Tabelle 3.

In 150 Minuten entwickelt:

	cm <sup>3</sup> Gas		% Steigerung durch Gelatine
	ohne	mit Gelatine	
Os	1421	1207	— 15
Ir	1105	4264	285
Pt	416	639	53
Ru	1148	1229	7
Rh	20	166	730
Pd	138	148	7

\* Teilweises Ausflocken.

Die Metalle, die an sich schon leicht im kolloiden Zustande auftreten, wie Osmium und Ruthenium, erfahren durch die Gelatine auch anscheinend keine bedeutende prozentuale Vergrößerung des Dispersitätsgrades.

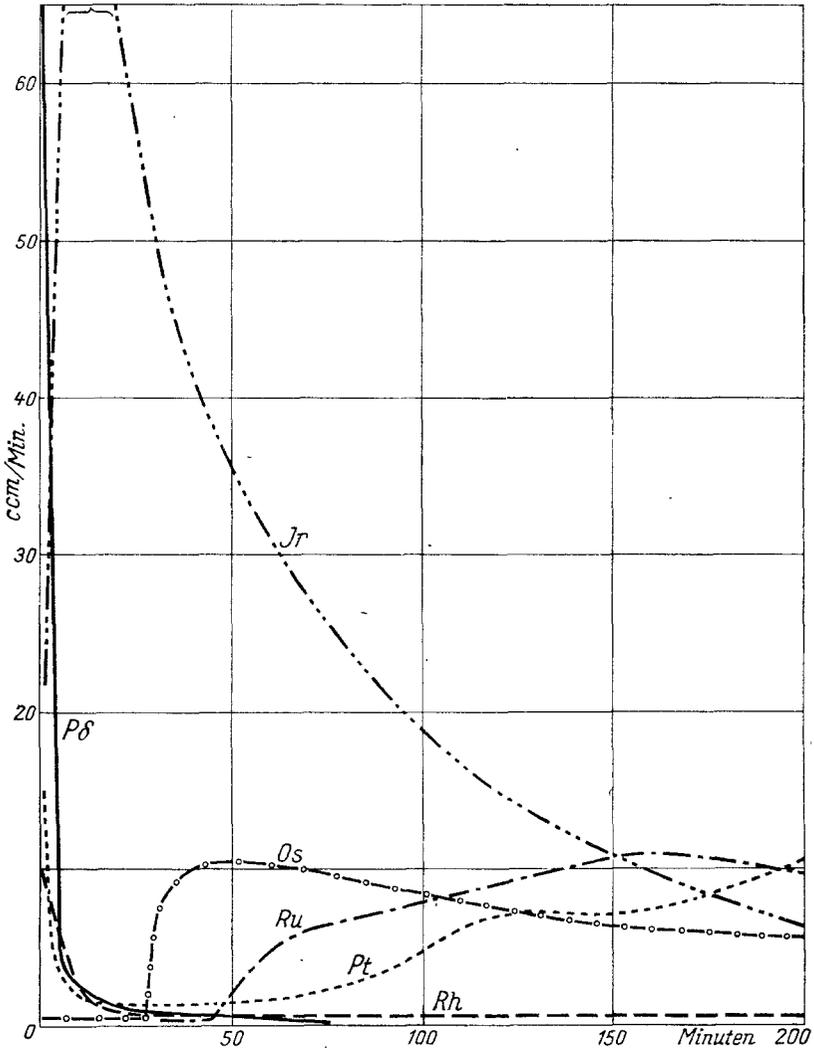


Fig. 7.

Der Einfluß des Gelatinezusatzes erscheint übrigens beim Osmium nach Fig. 6 viel größer als nach Fig. 7, verglichen mit Fig. 1. Der Grund ist darin zu suchen, daß im letzten Falle gerührt wurde, im ersten nicht. Bei Ruhe ballt sich ohne Gelatine das Osmium zu Klumpen zusammen, die bei Bewegung zerteilt werden.

Bei den anderen Metallen, die ohne Gegenwart von Gelatine nicht kolloid auftreten, ist die Steigerung viel bedeutender, besonders groß beim Iridium und beim Rhodium. Eine Ausnahme macht nur das Palladium, welches auch als einziges Metall trotz der Gegenwart der Gelatine bald ausflockt. Wie aus Angaben aus der Literatur hervorgeht, ist Gelatine für Palladium ein schlecht wirkendes Schutzkolloid.

Versuch 31.

Iridium, 0·28 g  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6$ , 12 aq

Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$	Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$
0—2	85	42·2	30—45	351	23·4
2—6	273	69·5	45—60	197	13·4
6—7	76	76·0	60—90	247	8·2
7—8	84	84·0	90—120	182	6·1
8—10	163	81·5	120—150	171	5·7
10—15	371	74·2	150—180	186	6·2
15—30	742	49·3	180—240	377	6·3

Sa. 3510

Versuch 32.

Platin, 0·21 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 2 aq

Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$	Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$
0—1	25	25	30—60	189	6·3
1—2	10	10	60—90	266	8·9
2—5	8	2·6	90—150	691	11·5
5—30	111	3·7	150—210	479	7·9

Sa. 1779

Versuch 33.

Rhodium, 0·16 g  $\text{RhCl}_3$

Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$	Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$
0—1	38	38	5—10	3	0·6
1—2	19	19	10—30	8	0·4
2—3	6	6	30—60	5	0·2
3—5	3	1·5	60—120	6	0·1

Sa. 88

Versuch 34.

Palladium, 0·13 g  $\text{PdCl}_2$

Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$	Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$
0—1	100	100	5—10	24	4·8
1—2	32	32	10—20	15	1·5
2—3	19	19	20—50	23	0·7
3—5	20	10	50—100	45	0·4

Sa. 278

Unter Nr. 31 bis 34 sind noch einige Versuche unter Zusatz von Gummiarabikum aufgeführt, die sonst aber den Versuchen 1 bis 6 genau entsprechen. Von diesem Schutzkolloid wurden nur  $0.5\text{ g}$  pro  $50\text{ cm}^3$  genommen, da bei mehr ein zu starkes Schäumen auftrat. Ein Vergleich mit den mit Gelatine erhaltenen Resultaten ist nicht ohne weiteres angängig, da man nicht weiß, welche Mengen der beiden Schutzkolloide vergleichbar sind. Charakteristisch scheint für Gummi eine starke Anfangsgeschwindigkeit und eine bessere Schutzwirkung auf Palladium, welches bis zum Schluß kolloid blieb.

Zur weiteren Stütze des Zusammenhanges der Erlahmung und der Koagulation wurden beim Osmium ultramikroskopische Untersuchungen angestellt. Zu dem Ende wurden  $50\text{ cm}^3$  10%iger Ameisensäure, die  $1.7\text{ g}$  Natriumformiat gelöst enthielten, zum Sieden erhitzt und dazu  $0.175\text{ g}$  Kaliumosmiat gegeben und im Sieden erhalten. Nach 20 Minuten wurde die erste Probe entnommen und schnell stark abgekühlt. Nachdem dann kurz darauf die Katalyse eingesetzt hatte, wurde noch je eine Probe nach 2, nach 7 und nach 30 Minuten nach beendigter Inkubationszeit entnommen und ebenfalls stark abgekühlt.

Probe 1. Im Ultramikroskop kein einziges Teilchen zu sehen; die Lösung war also amikron.

Bei Probe 2, 3 und 4 waren Teilchen zu sehen, welche die Brown'sche Bewegung zeigten. Die Proben wurden mit Wasser auf das 25fache verdünnt und die Anzahl der Teilchen, die im Durchschnitt gleichzeitig in einem Quadrat des Netzmikrometers des Ultramikroskops sich befanden, gezählt. Es ergab sich:

Probe 2	$n = 1$
„ 3	$n = 0.5$
„ 4	$n = 0.3$

Die kolloiden Lösungen vor und nach der Inkubation unterscheiden sich äußerlich deutlich in der vorgenommenen Verdünnung. Im ersten Falle sind sie blauschwarz und fast undurchsichtig, im anderen Falle goldgelb. Das kolloide Osmium oxydiert sich leicht an der Luft, was man am Farbenumschlag erkennen kann.

Probe 2, nach 40 Stunden erneut untersucht, ergab nur noch ein  $n = 0.2$ . Bei Probe 4 wurde nach derselben Zeit Bodenkörper sichtbar.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, nur daß jetzt der zehnte Teil des Osmiates, d. i.  $0.018\text{ g}$ , als Katalysator benutzt wurde. Die Reaktionshöchstgeschwindigkeit betrug dann nur  $8\text{ cm}^3/\text{Min.}$ , und sämtliche während und nach der Inkubationszeit entnommenen Proben waren amikron. Auch diese Feststellungen sprechen für die oben angegebene Theorie der Erlahmung.

#### IV. Der Unterschied in der katalytischen Fähigkeit der verschiedenen Platinmetalle.

Es ist nun noch die Frage zu erörtern, warum, wie aus Fig. 1 hervorgeht, die verschiedenen Metalle so verschiedene katalytische Wirkung zeigen. Wir haben diese Wirkung so aufgefaßt, daß das Metall den Wasserstoff der Ameisensäure adsorptiv bindet und dadurch die Kohlensäure in Freiheit setzt, und man könnte nun daran denken, daß die Metalle bei gleichem Dispersitätsgrad eine verschieden starke adsorptive Kraft zeigen, d. h. die Geschwindigkeit des Vorganges gemäß Gl. I eine von der Natur des Metalls abhängige ist. Indessen haben Müller und Schwabe<sup>5</sup> dargetan, daß sämtliche festen Platinmetalle in fast gleichem Umfange gasförmigen Wasserstoff adsorptiv aufnehmen, wenn man ihnen nur eine feine Verteilung gibt. Somit kommen wir zu dem Schlusse, daß die Unterschiede in der Katalyse entweder durch die verschiedene Koagulationsgeschwindigkeit dieser Metalle oder durch die verschiedene Geschwindigkeit der Reaktion gemäß Gl. II bestimmt wird.

Besonders interessant ist es, von diesem Standpunkt aus das Verhalten des Palladiums zu erörtern. Es ist das einzige Platinmetall, welches Wasserstoff auch im kompakten Zustand in wesentlichen Mengen aufnimmt, weil es ihn löst, d. h. in sein Metallgitter aufnimmt. Wenn man sein Oxyd mit gasförmigem Wasserstoff behandelt, so nimmt (Müller und Schwabe l.c.) das reduzierte, zunächst fein verteilte Metall mehr Wasserstoff auf als das kompakte, gibt dieses Mehr aber mit der Zeit wieder ab. Hieraus geht hervor, daß das Palladium zunächst mit großer Oberfläche vorlag und den Wasserstoff zumindest teilweise auch adsorbiert gebunden hielt, daß sich aber die ganze Oberfläche mit der Zeit auf die des kompakten Metalls reduziert. Die anderen Platinmetalle nehmen unter den gleichen Bedingungen ähnlich große oder größere Mengen auf. Da sie im kompakten Zustand keinen lösen und den im fein verteilten Zustand aufgenommenen nicht wieder abgeben, so folgt, daß sie im Gegensatz zum Palladium auch ihre große Oberfläche beibehalten. Man muß hieraus mit aller Wahrscheinlichkeit schließen, daß das Palladium eine vor den anderen Metallen sich auszeichnende große Koagulationsgeschwindigkeit besitzt. Von Müller und Schwabe wurde dafür auch eine Begründung gegeben.

Dem entspricht es, daß bei unseren Versuchen am Palladium die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ameisensäure von anfänglich großen Werten rapide absinkt und binnen kurzer Zeit auf Null herabgeht. Bei Ir, Ru und Os ist diese Erlahmung nicht entfernt so ausgeprägt. Beim Rh und Pt hinwiederum erreicht auch die anfängliche Geschwindigkeit nur ganz kleine Werte. Diesen Metallen eine noch größere Koagulationsgeschwindigkeit zuzuschreiben als dem Pd, stößt auf Schwierigkeiten, da hiefür aus

<sup>5</sup> Erich Müller und Kurt Schwabe, Z. Elektrochem. 35, 1929, S. 165.

den Versuchen von Müller und Schwabe kein Anhaltspunkt gegeben ist. Wenn auch berücksichtigt werden muß, daß es sich bei den letzteren um die trockenen Metalle handelt, während sie hier unter der wässrigen Lösung vorliegen, so scheint doch für ihr Verhalten eine besondere Langsamkeit der Reaktion II bestimmend zu sein. Sehr merkwürdig ist beim Pt das später einsetzende Wiederansteigen der Katalyse, das besonders stark bei Gegenwart von Gelatine auftritt, was sich so ansieht, als ob das Metall einer Peptisation unterliegt, die es durch die Ameisensäure erfährt. Beim Iridium ist dieses spätere Ansteigen nur bei Abwesenheit von Gelatine zu beobachten.

Es gibt nun zwei Wege, das Metall bei der Katalyse mit großer Oberfläche oder mit hohem Dispersitätsgrad auftreten zu lassen, den einen, den wir beschrrieben, indem wir seine Verbindungen benutzten und sie durch die Ameisensäure selbst reduzieren ließen, den anderen, den Paal ging, daß man das Metall auf Trägern erzeugte. Der Unterschied zwischen beiden Methoden besteht aber darin, daß im ersten Falle die zunächst entstehenden feinsten Teilchen Gelegenheit finden, zu agglomerieren, die ihnen im zweiten Falle durch die Substanz des Trägers genommen bzw. erschwert wird. Von Paal<sup>6</sup> wurde denn auch gezeigt, daß auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium schon bei Zimmertemperatur nicht nur eine erhebliche Katalyse wässriger Lösungen von Ameisensäure hervorruft, sondern auch auf längere Zeit erhält, daß also hierbei eine Erlahmung kaum in Erscheinung tritt.

Paal verfuhr so, daß er zunächst auf dem  $\text{BaSO}_4$  das Palladiumoxyd oder -hydroxyd niederschlug, dann im Wasserstoffstrom reduzierte und nun dieses auf dem Träger fixierte Metall auf die wässrige Lösung von Ameisensäure einwirken ließ.

Um die Wirkung des Trägers besser zu erkennen, verfahren wir so, daß wir einmal nicht auf einem Träger fixiertes  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ , ein andermal auf  $\text{BaSO}_4$  fixiertes, ohne es zuvor im Wasserstoffgas zu reduzieren, zur Ameisensäure bei  $100^\circ \text{C}$  brachten. Für den letzteren Versuch wurden 8 g  $\text{BaSO}_4$ , in der Kälte gefällt und gut ausgewaschen, in  $300 \text{ cm}^3$  Wasser suspendiert; dazu wurde eine Lösung von 0.13 g  $\text{PdCl}_2$  gegeben und unter kräftigem Schütteln mit einem geringen Überschuß von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt. Auf einer Schüttelmaschine wurde nun in einer verschlossenen Flasche so lange geschüttelt, bis die Lösung vollkommen farblos war. Daraufhin wurde das Präparat abgesaugt, gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Als dasselbe in der bisher befolgten Weise in die auf  $100^\circ$  erwärmte Ameisensäure-Formiatlösung gegeben wurde, trat eine derart stürmische Gasentwicklung auf, daß der größte Teil des Präparates mitsamt der Lösung aus der Einfüllöffnung heraus-

<sup>6</sup> Paal und Poethke, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 1511.

geschleudert wurde. Wir verfahren deshalb so, daß wir zunächst den Katalysator in dem leeren Kolben auf  $100^{\circ}$  erhitzen und dazu die vorgewärmte Ameisensäure gaben. Auch hiebei fand im Anfang eine derartig stürmische Gasentwicklung statt, daß die in den ersten beiden Minuten entwickelte Menge nur ungefähr zu  $400\text{ cm}^3$  bestimmt werden konnte. Der zeitliche Gang der Gasentwicklung ist aus Versuch 35 zu ersehen. Vergleicht man damit die Daten von Versuch 36, die sich auf die Wirkung des nicht auf einen Träger niedergeschlagenen  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  beziehen, so tritt der bedeutende Unterschied deutlich in die Erscheinung.

## Versuch 35.

$0.11\text{ g Pd}(\text{OH})_2$  auf  $\text{BaSO}_4$ ,  $50\text{ cm}^3$  10%ige Ameisensäure +  $1.7\text{ g}$  Natriumformiat

Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$	Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$
0—2	400?	200?	30—60	421	14
2—3	100	100	60—90	335	12
3—4	36	36	90—120	300	10
4—10	168	28	120—180	402	6.7
10—30	358	18	180—240	317	5.3

Sa. 2855

## Versuch 36.

$0.11\text{ g Pd}(\text{OH})_2$ , ohne Träger,  $50\text{ g}$  10%ige Ameisensäure +  $1.7\text{ g}$  Natriumformiat

Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$	Zeit in Min.	$\text{cm}^3$	$\text{cm}^3/\text{Min.}$
0—1	189	189	5—10	25	5
1—2	68	68	10—30	22	1.1
2—3	44	44	30—60	27	0.7
3—5	40	20	60—260	158	0.8

Sa. 568

Wenn bei dem bei  $100^{\circ}\text{ C}$  ausgeführten Versuch 35 im Gegensatz zu dem bei Zimmertemperatur ausgeführten (s. P a a l und M ü l l e r und S c h w a b e) eine starke Erlahmung auftritt, so rührt das wohl daher, daß bei der hohen Temperatur der Zusammenhalt von Träger und Metall gelockert wird. Es sei hiebei noch ergänzend bemerkt, daß der zeitliche Verlauf der Zersetzung der Ameisensäure für den Fall, daß man eine (nicht auf Trägern fixierte) Verbindung eines Platinmetalls benutzt, von der Natur der Verbindung mehr oder weniger abhängt. Es macht z. B. einen Unterschied, ob man  $\text{PdCl}_2$  oder  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  benutzt (vgl. Versuch 6 und 36). Da sich irgendwelche Folgerungen aus Versuchen mit verschiedenen Verbindungen nicht ziehen ließen, so seien dahinzielende Versuche übergangen.

Analoge Versuche wie Nr. 35 und 36 wurden beim Platin angestellt. Versuch 38 bezieht sich auf  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  und Versuch 37 auf die gleiche auf  $\text{BaSO}_4$  niedergeschlagene Verbindung.  $0.4\text{ g H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  wurden mit 2 n.  $\text{NaOH}$  gekocht, die Lösung stark verdünnt und in ihr  $8\text{ g BaSO}_4$  suspendiert. Darauf wurde mit

Essigsäure neutralisiert und acht Stunden geschüttelt. Danach wurde das Präparat abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Da hierbei nicht sämtliches Platin adsorbiert wurde, wurde der nicht adsorbierte Teil im Filtrat bestimmt und die Differenz gegen die angewandte Menge als adsorbiert angesehen.

## Versuch 37.

0.08 g Pt(OH)<sub>4</sub> auf 8 g BaSO<sub>4</sub>. 50 cm<sup>3</sup> 10%ige Ameisensäure + 1.7 g Formiat

Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.	Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.
0—1	174	174	10—30	163	8.1
1—2	40	40	30—60	242	8.1
2—3	26	26	60—90	264	8.8
3—4	17	17	90—120	296	9.9
4—5	12	12	120—150	322	10.7
5—10	46	9.2	150—240	292	9.7

Sa. 1894

## Versuch 38.

0.11 g Pt(OH)<sub>2</sub>, ohne Träger 50 cm<sup>3</sup> 10%ige Ameisensäure + 1.7 g Formiat

Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.	Zeit in Min.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /Min.
0—1	12	12	60—90	108	3.6
1—10	13	1.4	90—120	141	4.7
10—25	27	1.8	120—150	167	5.5
25—40	32	2.1	150—180	180	6
40—60	55	2.8	180—240	382	6.4

Sa. 1117

Auch hier zeigt sich ein bedeutender Einfluß des Trägers, besonders im Anfang, und wenn man Versuch 38 mit Versuch 3 vergleicht, eine stärkere Wirkung des Hydroxydes gegen das Chlorid des Platins. Zu erkennen ist ferner wieder der für das Platin charakteristische Anstieg der Zersetzungsgeschwindigkeit nach längerer Zeit.

Wie die verschiedenen Platinmetalle katalytisch wirken würden, wenn sie den gleichen Dispersitätsgrad besitzen würden, ob also spezifische Unterschiede vorhanden sind, dürfte sich experimentell schwer feststellen lassen. Müller und Schwabe<sup>7</sup> haben sämtliche Platinmetalle als Oxyde auf BaSO<sub>4</sub> niedergeschlagen und nach Behandeln im Wasserstoffstrom auf wässrige Ameisensäurelösungen bei Zimmer temperatur einwirken lassen. Dabei zeigten nur Palladium und Platin die Fähigkeit, die Säure katalytisch zu zersetzen, u. zw. ersteres Metall in erheblich stärkerem Umfang als letzteres. Dies läßt aber noch nicht den sicheren Schluß zu, daß Pd besonders vor den anderen Metallen zur Katalyse befähigt sei. Denn einmal weiß man nicht,

<sup>7</sup> l. c. Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 170.

ob es gelungen ist, alle Metalle in der gleichen dispersen Form nach der P a a l s c h e n Methode herzustellen, und ferner ist man nicht sicher, ob durch Behandeln der Oxyde mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auch wirklich eine Reduktion zu Metall stattgefunden hatte.

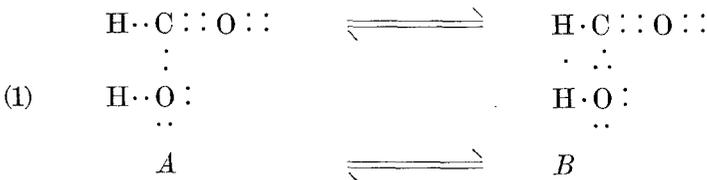
Sicherer scheint eine andere Beobachtung für eine die anderen Platinmetalle übertreffende katalytische Befähigung des Palladiums zu sprechen.

Aus Fig. 4, Kurve 1, geht hervor, daß bei 70° das Kaliumosmiat bei Gegenwart von aktivem Katalysator nach zwei Stunden zu Metall reduziert wird; denn nach dieser Zeit wird das Wasserstoffpotential erreicht. Die Katalyse ist aber von diesem Moment ab verschwindend gegen 100°, obgleich offenbar das Metall hiebei in mindestens gleich hoch disperser Form auftritt wie bei höheren Temperaturen, wo doch vermutlich die Aggregationsgeschwindigkeit größer ist. Da hienach die Katalyse mit sinkender Temperatur stark abnimmt, so ist nicht anzunehmen, daß das Osmium selbst in höchst disperser Form bei Zimmertemperatur katalysiert, während es doch das Palladium tut. Das Palladium scheint demnach gegenüber den anderen Platinmetallen einerseits eine große Koagulationsgeschwindigkeit, andererseits eine große Geschwindigkeit der Reaktion II zu besitzen.

### V. Zur Theorie der Katalyse.

Zur Diskussion steht die Frage, warum die Ameisensäure in wässriger Lösung nicht ohne weiteres, sondern erst bei Gegenwart eines Platinmetalls in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt.

Früher wurde angenommen, daß bei der Ameisensäure folgendes Gleichgewicht vorliege:



und daß ein kleines Metallteilchen, in das Kraftlinienfeld der Molekel B eindringend, eine Umgruppierung der Elektronen bewirke:



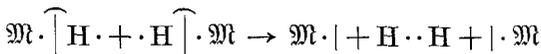
Diese Auffassung wurde später aufgegeben.



Nimmt man an, daß die Ameisensäure von allein aus dem Grunde nicht zerfällt, weil sie dazu in dem Zustande *A* (genäherte H-Atome), Gl. (1), vorliegen müsse, und daß dieser unwahrscheinlich ist, so ist auch eine Adsorption nach 5. I. nicht möglich, weil dazu derselbe Zustand nötig ist, d. h. an einem kompakten Metallstück mit glatter, ebener Oberfläche kann keine Katalyse stattfinden, wenn die Oberfläche noch so groß ist. Dagegen ist eine Adsorption nach (5) II. möglich, wenn einzelne Metallteilchen in einer Entfernung vorliegen, die gleich oder etwas kleiner als die Länge einer gestreckten Molekel der Ameisensäure ist, oder wenn die Metallteilchen so klein sind, daß sie beweglich sind, z. B. in kolloiden Metallösungen, weil dann zunächst ein Metallteilchen ein Wasserstoffatom der Säure adsorbiert und dann von dieser zu einem zweiten Metallteilchen mitgenommen wird, welches das zweite Wasserstoffatom adsorbiert. Es handelt sich danach für den Umfang der Katalyse nicht so sehr um die Oberfläche an sich, wie um deren Entwicklung nach den drei Raumdimensionen, bzw. um die feine Verteilung des Metalls. Denn ein großes, glattes Platinblech vermöchte nicht dieselbe Wirkung hervorzubringen wie eine kleine Menge kolloiden Platins mit wesentlich kleinerer Oberfläche.

Diese Auffassung läßt die beobachtete Erscheinung verstehen, daß gerade dann die Zersetzung am größten ist, wenn die Metalle kolloid erscheinen. Weiter erklärt sich die Tatsache, daß an einem glatten, in Ameisensäure tauchenden Platinblech auch nach tagelangem Zuwarten bei 100° C sich das Wasserstoffpotential nicht einstellt, während dieses sofort der Fall ist, wenn man ein wenig eines Platinsalzes zusetzt, nachdem dieses zu hoch dispersem Metall reduziert worden ist.

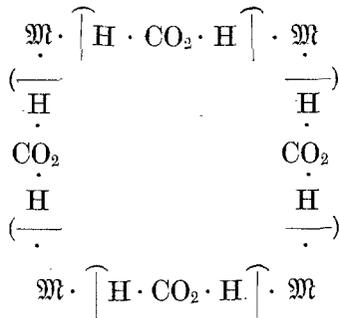
Nach der Loslösung der CO<sub>2</sub> können dann die verbleibenden Metallteilchen, die den Wasserstoff adsorbiert haben, durch Zusammenstoß molekularen Wasserstoff bilden:



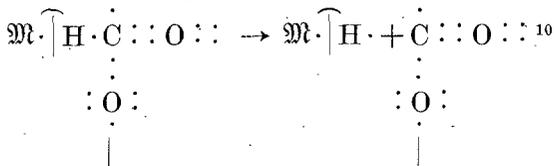
wenn sie beweglich sind, oder es können, wenn sie fixiert sind, zwei an einem Metallteilchen adsorbierte H zu H<sub>2</sub> zusammen-treten:



Solche können nach folgendem Schema entstehen, wenn sich die CO<sub>2</sub> löslöst:

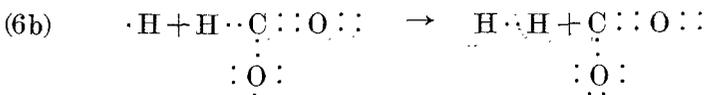
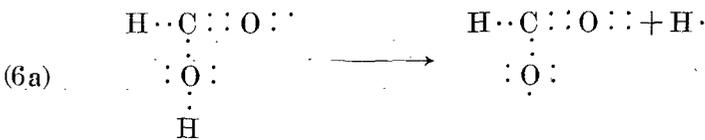


Schließlich erkennt man auch leicht, daß ein Formiat-Anion nicht katalytisch zersetzt werden kann. Es enthält zwar nur ein Wasserstoffatom; dieses kann aber auch durch Adsorption an Metall nach



nicht unter  $\text{CO}_2$ -Bildung losgelöst werden. Es muß vielmehr die undissoziierte Ameisensäure vorliegen. Diesen Forderungen der Theorie entsprechen die Tatsachen vollkommen. Insonderheit wird so die starke Steigerung der Katalyse der Ameisensäure durch Formiate erklärt.

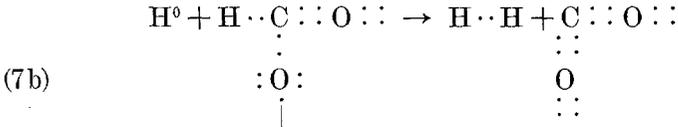
Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms von der Molekel der Ameisensäure und seine Wanderung zum anderen:



könnte, wenn sie möglich wäre, auch ohne Katalysator zur Zersetzung führen. Sie ist aber offenbar nicht möglich, weil dabei nach (6 a) zwei unbefriedigte Spaltstücke entstehen, die bis zu ihrer Reaktion nach (6 b) nicht beständig sind. Fein verteilte Metalle vermitteln dagegen durch ihre adsorbierende Wirkung, wie wir oben sahen, die Trennung der beiden H-Atome von der Ameisensäure und ihre Vereinigung, ohne daß dabei unbefriedigte Gebilde entstehen.

<sup>10</sup> Ein Strich statt eines Punktes bedeutet ein Überschubelektron.

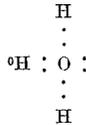
Zu erwägen wäre freilich, ob sich nicht ein H-Atom als Ion abspaltet und so zum anderen gelangt:



Denn hiebei treten keine unbefriedigten Gebilde auf. Doch sollte man dann denken, daß dies auch ohne Katalysator geschehen könnte. Würde man aber annehmen, daß die so gedachte Wasserstoffentwicklung deshalb ausbleibt, weil der Entstehung von Gasbläschen Schwierigkeiten entgegenstehen, die durch die Metalle behoben werden — die geringe Überspannung der Platinmetalle würde dann die Ursache der Katalyse sein —, dann müßte die Reaktion (7 b) eine umkehrbare sein.

Unabhängig davon, ob die hier gegebene elektronentheoretische Deutung der Vorgänge aufrechtzuerhalten ist, kann als sicher angesehen werden, daß die Platinmetalle deshalb die Zersetzung der Ameisensäure in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  herbeiführen, weil sie den Wasserstoff der Ameisensäure zu adsorbieren vermögen, daß aber diese Adsorption nur dann zur Zersetzung führt, wenn diese Metalle in einem solchen Zustand vorliegen, daß sie zu gleicher Zeit beide Wasserstoffatome der Ameisensäure adsorbieren können.

<sup>11</sup>  $\text{H}^{\circ}$  müßte man sich, streng genommen, mit  $\text{H}_2\text{O}$  verbunden denken:



$\circ$  bedeutet ein fehlendes Elektron, das ein positives Ion bedingt.