Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

K. BORNEMANN.

Mit 6 Figuren im Text.

1. Historische Einleitung.

Das Wasserstoffsuperoxyd, einer der merkwürdigsten anorganischen Körper, hat von jeher das besondere Interesse der Chemiker erregt. Es ist als der sauerstoffreichere der beiden uns bekannten Verbindungen von Wasserstoff mit Sauerstoff ein ziemlich starkes Oxydationsmittel, weicht aber in allen anderen Punkten von den Erwartungen, die man unbefangenerweise hegen könnte, ab. Man sollte meinen, H_2O_2 entstehe durch Oxydation von H_2O ; bekanntlich ist es jedoch auf diesem Wege selbst mit Hilfe der stärksten Oxydationswirkungen chemischer oder elektrochemischer Natur nicht gelungen, auch nur Spuren von H_2O_2 zu erzeugen. (Ausnehmen muß man eine Gruppe ganz besonders gearteter Oxydationsmittel, welche dem H_2O_2 selbst in mancher Beziehung ähnlich und deren typische Vertreter Na_2O_2 , BaO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ u. s. w. sind.)

Überraschenderweise zeigte sich sogar, daß H_2O_2 nicht nur nicht durch Oxydationsmittel, sondern durch Reduktionsmittel, bei deren Einwirkung auf Luftsauerstoff in Gegenwart von Wasser gebildet wird, d. h. bei sogenannten Autoxydationsvorgängen. Entsprechend dieser Entstehungsart ist das H_2O_2 gegenüber Körpern wie KMnO_4 , PbO_2 u. s. w., typisches Reduktionsmittel: es vermag sie zu reduzieren, indem gleichzeitig auf je 1 verschwindendes Molekül H_2O_2 1 Molekül O_2 gasförmig entweicht.

Offenbar liegt im H_2O_2 der Sauerstoff in einem anderen Zustande vor als z. B. im PbO_2 , KMnO_4 u. s. w. Das Bestreben, über diese Verschiedenheit eine befriedigende Anschauung zu gewinnen, ist Anlaß zu vielerlei Hypothesen geworden. SCHÖNBEIN sucht diesem Bestreben gerecht zu werden durch die Annahme

positiv und negativ geladenen Sauerstoffs im Sinne der elektrochemischen Theorie von BERZELIUS. Er glaubt zwar an eine Wasserstoffsuperoxydbildung durch Oxydation des Wassers, aber an eine Oxydation durch ein positives O-Atom, während PbO_2 , KMnO_4 u. s. w. den wirksamen Sauerstoff in Form eines negativen O-Atoms enthalten, und Ozon den negativen Sauerstoff selbst vorstellt. Hieran schließt sich die bekannte SCHÖNBEIN'sche Einteilung der leicht O abspaltenden Körper in Ozonide und Antozonide; letztere sind im wesentlichen H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 u. s. w., heute muß man ihnen noch eine Anzahl sogenannter Übersäuren vom Typus der $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zuzählen. Der bei der Reduktion eines Ozonids durch ein Antozonid entweichende elektrisch neutrale O entsteht durch gegenseitige Neutralisation eines $+\text{O}$ und eines $-\text{O}$, entstammt also je zur Hälfte aus den beiden reagierenden Körpern. Zur näheren Orientierung muß auf die übersichtliche Darstellung BODLÄNDER's („Über langsame Verbrennung“, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. III, S. 443 u. folg.) verwiesen werden; an gleichem Orte finden sich auch alle späteren Hypothesen, welche in Anlehnung an SCHÖNBEIN auf negativen und positiven Sauerstoff zurückgehen.

Eine prinzipiell verschiedene und heute ihrem Wesen nach wohl allgemein angenommene Deutung giebt MORITZ TRAUBE. Er weist in zahlreichen Abhandlungen¹ nach, daß H_2O_2 durch Reduktionsmittel nur aus gasförmigem O_2 , nicht aus dem atomistisch abgespaltenen Sauerstoff der Oxydationsmittel gebildet wird. Hierauf fußend giebt TRAUBE folgende Anschauung: H_2O_2 ist ein intermediäres Reduktionsprodukt des O_2 -Moleküls, welches letzteres bei völliger Reduktion durch Wasserstoff unter H_2O -Bildung zu O-Atomen aufgespalten werden müßte, d. h. bei der Bildung von H_2O_2 und ähnlichen Körpern verhält sich O_2 wie ein zwei freie Valenzen besitzendes Molekül. Bei den Reduktionswirkungen des H_2O_2 wird dieses „zweiwertige Molekül“ durch ein zweiwertiges O-Atom ersetzt und entweicht gasförmig; der entweichende O_2 entstammt also ausschließlich dem H_2O_2 .

TRAUBE nennt die in SCHÖNBEIN'scher Ausdrucksweise als Antozonide bezeichneten Körper Holoxyde oder Sauerstoffmolekülverbindungen. Er wählt diesen Begriff, um die ihm als Schwierigkeit erscheinende Annahme einwertigen Sauerstoffs zu vermeiden. Der

¹ MORITZ TRAUBE, Gesammelte Abhandlg., Berlin 1899. Siehe auch BODLÄNDER l. c.

völligen Analogie des zweiwertigen Komplexes $\text{—O}_2\text{—}$ mit dem ebenfalls zweiwertigen Komplex $\text{—Cu}_2\text{—}$ der Cuproverbindungen ist er sich wohl bewußt. Über die Art der Bindung innerhalb des Komplexes $\text{—O}_2\text{—}$ äußert er sich nur negativ dahin, daß eine Verkettung zweiwertiger O-Atome, wie sie einer Strukturformel H—O—O—H des H_2O_2 entsprechen würde, nicht vorliegen kann. Diese Formel muß man auch heute noch verwerfen, und als Hauptgrund spricht gegen sie für den modernen Chemiker die Unmöglichkeit, an der Anode durch Vereinigung von je zwei entladenen OH' -Ionen H_2O_2 darzustellen. Hiervon abgesehen, ist es wenigstens für die Zwecke dieser Arbeit ziemlich gleichgültig, welche Struktur man dem H_2O_2 zuschreibt: Ob man z. B. komplexe Bindung zweier einwertiger O-Atome oder entsprechend der neuerdings auftauchenden Annahme

vierwertigen Sauerstoffs etwa $\text{H—O}\equiv\text{O—H}$ oder $\text{H—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{O}}}\text{—H}$ annimmt, berührt das Wesen der TRAUBE'schen Anschauung über die stufenweise O_2 -Aufspaltung nicht im geringsten. Und im wesentlichen sollen hier die TRAUBE'schen Anschauungen acceptiert werden, nachdem sie in der erweiterten Form der sogen. Superoxydtheorie von ENGLER und WILD,¹ welche bei jeder Oxydation durch gasförmigen O_2 primäre Bildung von Superoxyden mit dem Charakter der „Sauerstoffmolekülverbindungen“ fordert, eine umfassende Grundlage gefunden haben. Außerdem sind die TRAUBE'schen Versuche an sich schon in hohem Maße überzeugend.

Von besonderem Interesse sind die elektrolytischen Untersuchungen TRAUBE's; denn nach der außerordentlichen Bedeutung, welche die elektrischen Methoden für die Chemie besitzen,² dürfte sich hier vielleicht ein Angriffspunkt für die Erforschung der noch wenig geklärten physikalisch-chemischen Seite des H_2O_2 bieten.

Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure war schon lange das Auftreten von H_2O_2 im Elektrolyten beobachtet. Die Frage nach der Bildungsweise dieses Nebenproduktes wurde erst durch TRAUBE 1887³ dahin entschieden, daß H_2O_2 anodisch nur sekundär durch Zerfall der bei hohen Stromdichten und hoher H_2SO_4 -Konzentration gebildeten Überschwefelsäure entsteht, nicht aber direkt infolge einer Oxydation des H_2O durch die an der Anode vor-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 30, II, 1669.

² Vergl. z. B. NERNST, Über die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien f. d. Chem., Naturforschervers. 1901.

³ Gesammelte Abhandlung, S. 489.

handenen aktiven O-Atome. An der Kathode findet dagegen bei Vorhandensein von gasförmigem O_2 eine förmliche Synthese statt nach dem Schema:

TRAUBE konstatierte ferner, daß der durch die Zelle geschickte Strom sehr weitgehend im Sinne dieser Gleichung verbraucht wird. Unter geeigneten Versuchsbedingungen und bei Anwendung einer amalgamierten Goldelektrode wurde die Ausbeute sogar quantitativ.

Der angewandten E.M.K. schenkte TRAUBE keine Beachtung; deshalb nahmen RICHARZ und LONNES in einer gemeinsamen Arbeit 1896¹ diese Versuche wieder auf. Sie suchten durch Variation der angelegten Spannung diejenige E.M.K. zu ermitteln, welche mindestens zur H_2O_2 -Bildung erforderlich ist, in der Hoffnung, auf diese Weise die wichtige Frage nach der Bildungsenergie des H_2O_2 zu entscheiden.

Nun handelt es sich bei der Bildung des H_2O_2 um die durch Wasserstoff bewirkte Reduktion des O_2 von konstant 1 Atmosphäre Druck. Für die Änderung der hierbei aufgewandten Energie ist also ausschließlich eine Änderung des Wasserstoffdruckes maßgebend. Und der Vorteil der Elektrolyse für alle derartigen Vorgänge besteht gerade darin, daß man durch Änderung des Potentials derjenigen Elektrode, an welcher die fragliche Reaktion stattfindet, eine Druckänderung in den denkbar weitesten Grenzen in der Hand hat. Nachdem 1897 NERNST² dies in präzisester Form zum Ausdruck gebracht hat, ist es klar, daß für die H_2O_2 -Bildung nur die Kenntnis des Kathodenpotentials von Interesse sein kann. Hierüber ist aus den Messungen von RICHARZ und LONNES aber nichts zu entnehmen; es erscheint daher geboten, die von diesen beiden Forschern noch nicht gelöste Frage von neuem in Angriff zu nehmen, diesmal mit sorgfältiger Beachtung des Kathodenpotentials.

Daß man übrigens durch Beschränkung des Potentials in der Lage ist, thatsächlich den Strom zur Erzielung ganz bestimmter Reaktionen auszunutzen, hat HABER³ an der stufenweisen Reduktion des Nitrobenzols gezeigt. Auch in unserem Falle handelt es sich um eine stufenweise Reduktion.

Neben den praktisch durchgeführten Elektrolysen kann mög-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 145.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1547.

³ *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 506; *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 193.

licherweise auch die von GLASER¹ und BOSE² ausgearbeitete Methode der Zersetzungsspannungen zum Ziele führen. Eine durch Sauerstoff nicht oder kaum merklich depolarisierte Kathode läßt nach GLASER zwischen den Potentialen -1.08 und 0 (gemessen gegen die Wasserstoffelektrode) einen nur äußerst geringen Strom zu stande kommen. Erst beim Potential 0 tritt mit beginnender H_2 -Entwicklung eine erhebliche Stromvermehrung ein, die sich in der als Funktion des Kathodenpotentials gedachten Stromkurve als „Knickpunkt“ bemerkbar macht. Depolarisiert man jetzt die Kathode durch Sauerstoff, so müßte auch bei dem gesuchten Bildungspotential des H_2O_2 schon ein Knickpunkt auftreten. Derartige Messungen sollen den eigentlichen Elektrolysen vorangeschickt werden, da sie jedenfalls eine vorläufige Orientierung über die einschlägigen Verhältnisse gestatten.

Bemerkt werden muß aber noch, daß speziell die Knickpunktversuche durch Geschwindigkeitsphänomene, welche in beschleunigender oder verzögernder Wirkung des Kathodenmaterials auf die betreffende Reaktion beruhen, erheblich entstellt werden können. Nun ist der katalytische Einfluß des als Kathodenmaterial zu verwendenden Platins gerade auf die beiden hier in Betracht kommenden Vorgänge, die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff und die Zersetzung von H_2O_2 , außerordentlich stark. Dieser Einfluß des Platins verdient also sorgfältigste Beachtung, besonders in Hinsicht auf seine eventuelle Änderung mit Platin verschiedener Ursprungs und verschiedener Vorbehandlung.

II. Experimenteller Teil.

1. Knickpunktversuche.

Die Knickpunktversuche wurden ganz nach der von GLASER³ und BOSE⁴ ausgearbeiteten Methode durchgeführt. Als elektrolytische Zelle diente das U-Rohr mit den Schenkeln A, K und dem Ansatz

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 355.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 153.

³ l. c.

⁴ l. c.

W (Fig. 1). Die Schaltung war folgende: Der Akkumulator A_1 ist geschlossen durch einen Brückendraht, von welchem man mittels des Schleifkontaktes S_1 beliebige Spannungen abnehmen und den Elektroden A (Anode) und K (Kathode) in den beiden Schenkeln des U-Rohrs zuführen kann. Mit dem Kathodenraum ist durch einen Hahn verbunden eine Wasserstoffelektrode W , gegen welche alle im Verlauf dieser Arbeit vorkommenden Potentiale gemessen sind. Die Potentialmessung erfolgt durch Kompensation gegen den

Fig. 1.

Akkumulator A_2 mit Hilfe des Kapillarelektrometers E als Nullinstrument und der Brückenwalze S_2 . Ein Präzisionsvoltmeter V von HARTMANN & BRAUN gestattete, direkt die zur Kompensation angewandte Spannung bis auf 0.01 Volt abzulesen. Der durch den Kreis $BKA S_1$ gehende Strom wurde durch ein in Nebenschluß gelegtes EDELMANN'sches d'Arsonval-Galvanometer G mit Spiegelablesung gemessen. Als Anode diente ein größeres platinirtes Platinblech, als Kathode ein dünner, wenige Millimeter langer, blanker Platindraht. Der ganze Apparat war beschickt mit $\frac{1}{5}n$ H_2SO_4 , welche der von TRAUBE angewandten Schwefelsäurekonzentration sehr nahe kommt.

Bei den nunmehr beginnenden Depolarisationsmessungen mußte

für fortwährende Sättigung der die Kathode umgebenden Flüssigkeitsschichten mit O_2 gesorgt werden. Zu diesem Zweck wurde die Kathode von einem andauernden schwachen Sauerstoffstrom aus einer Bombe umspült, welcher teils die nötige Rührung besorgte, teils die verbrauchten O_2 -Moleküle ersetzte. Die platinirte und daher sich schneller auf -1.08 Volt einstellende Anode, wurde ebenfalls von Sauerstoff umspült und zwischen je zwei Ablesungen mit der Kathode einige Minuten kurz geschlossen, bis die beiden Elektroden keine Potentialdifferenz mehr zeigten. Die Potentialmessung

Fig. 2.

erfolgte unmittelbar nach der Galvanometerablesung. Letztere geschah ihrerseits $\frac{1}{2}$ Minute nach Stromschluß. Fig. 2 stellt eine Anzahl solcher Messungsreihen graphisch dar. (i bedeutet Galvanometerausschlag in Millimeter Skalenteil, e Volt.)

War die Versuchselektrode, anstatt durch andauernden Kontakt mit der Anode und Einleiten von O_2 , durch kurz vor dem Versuch erfolgtes mäßiges Ausglühen an Luft mit Sauerstoff beladen,¹ so wich ihr Verhalten nicht von dem hier skizzierten ab. Immerhin zeigen die nach einer der beiden Arten aufgenommenen Kurven untereinander so starke Abweichungen, daß von einem wohldefinierten

¹ Beim Glühen verliert Pt zwar seinen Sauerstoff, kommt aber beim Abkühlen durch Temperaturintervalle, innerhalb deren es aus der Luft recht begierig O_2 absorbiert; daher hat eine an Luft geglühte Pt-Elektrode ein Potential zwischen -0.9 und -1.0 .

Knickpunkt nicht die Rede sein kann. Diese Abweichungen beruhen, wie folgende Versuche zeigen, darauf, daß die Elektrode trotz gleichen Anfangspotentials wohl infolge wechselnder Beladungsdauer oder anderer undefinierter Umstände, bei verschiedenen Messungen verschiedene Sauerstoffmengen gelöst enthält. Entfernt man nämlich

Fig. 3.

den von der Vorbeladung herrührenden Sauerstoff durch längere Andauer der kathodischen Polarisation, so wird, wie Fig. 3 zeigt, die Gestalt der Kurven wesentlich verändert. Fig. 3 enthält eine Anzahl Messungsreihen, bei denen die Galvanometerablesung in verschiedenen, meist längeren Zeiten nach Schluß des Stromes

Fig. 4.

erfolgte; zu bemerken ist noch, daß nach BOSE die Lage eines wirklichen Zersetzungspunktes von der Zeit der Galvanometerablesung unabhängig ist, wenn sie innerhalb einer Messungsreihe nur immer gleich war.

Fig. 4 giebt weitere Beispiele. Hier war der Elektrolyt an der Luft mit Sauerstoff gesättigt; es wurde während der Versuche kein

O₂ eingeleitet. Das Fehlen der Rührung veranlaßt die Abflachung der Kurven. Im übrigen sieht man auch hier das Bestreben der Kurven, sich bei andauernder Polarisation immer mehr einem linearen Verlauf zwischen 0 und -1.08 Volt zu nähern.

Da nun die Quantität der Beladung im engsten Zusammenhang mit der Oberflächenbeschaffenheit des Platins steht, so ist vorauszusehen, daß auch diese von größter Bedeutung sein wird. In Fig. 5 wird diese Vermutung durch eine Anzahl an verschiedenen Platinsproben aufgenommener Kurven bestätigt. Pt_{IV} ist eine Probe von demselben Draht, mit welchem die ersten Versuche gemacht wurden, daher die nahe Übereinstimmung. Die punktierte Kurve 1 *a* in Fig. 4 wurde mit platinierterm Platin aufgenommen, sie zeigt den Ober-

Fig. 5.

flächeneinfluss besonders eklatant; bei ihr erfolgt ein merklicher Stromanstieg schon in unmittelbarer Nähe des Sauerstoffpotentials. (Diese Kurve wurde in derselben Weise aufgenommen, wie die Kurve 2 auf derselben Figur.)

Die Knickpunktversuche führen nicht zu dem gewünschten Ergebnis; ihre weitere Diskussion kann erst später erfolgen.

2. Elektrolyse bei konstantem Potential.

Die Elektrolyse kann, wenn man nur auf geringere Genauigkeit Anspruch erhebt, selbständig zum Ziele führen. Es soll eine größere Zahl von Elektrolysen bei wechselnder elektromotorischer Kraft aus-

geführt werden, indem man bei hohen Kathodenpotentialen beginnend allmählich zu immer tieferen fortschreitet. In jedem einzelnen Falle muß das Potential natürlich konstant sein, während gleichzeitig für eine gleichmäßige Depolarisation der Kathode durch eingeleiteten gasförmigen Sauerstoff gesorgt ist.

Als elektrolytischer Trog gelangte ein ähnlicher wie bei den oben beschriebenen Versuchen zur Anwendung. Nur waren die Schenkel des U-Rohres durch zwei ca. 4 cm weite cylindrische Gefäße ersetzt, die an ihrem Boden durch eine ziemlich enge Röhre verbunden waren. In der Mitte dieser Röhre befand sich ein Hahn, welcher geöffnet dem Strom genügenden Durchgang liefs, während eine merkliche Diffusion von Flüssigkeit aus einem Gefäfs in das andere erst bei sehr lange dauernden Versuchen konstatiert werden konnte. Durch eine zweite Bohrung war der Hahn als Dreiwegehahn eingerichtet und gestattete, die Flüssigkeit aus Anoden- und Kathodenraum getrennt abzulassen. Als Elektrolyt diente wie oben $\frac{1}{5} n$ H_2SO_4 , wovon sich im Kathodenraum 50—75 cm befanden. Die Wasserstoffelektrode war in analoger Weise wie oben angebracht. Figur 6 zeigt die angewandte Schaltung. A_1 ist eine Akkumulatorenbatterie, je nach Beanspruchung 70 oder 10 Volt. Diese Batterie ist geschlossen durch einen regulierbaren Glühlampewiderstand W_1 , welcher gestattet, die Elektroden A und K in der beschriebenen elektrolytischen Zelle mit beliebiger elektromotorischer Kraft zu polarisieren. Als Anode (A) diente ein kleineres platinirtes Platinblech und als Kathode (K) ein rechteckiges, blankes Platinblech vom Format 6×3 cm bei höheren, und ein Platinnetz von der Gröfse 10×5 cm bei kleineren Potentialen. Die Potentialmessung geschah in derselben Weise wie oben; es kam dasselbe Voltmeter zur Anwendung, welches, hier wie oben, von Zeit zu Zeit geaicht wurde. Die Strommessung erfolgte durch ein Jodvoltameter J .¹ Die Genauigkeit dieses Instrumentes reicht für vorliegenden Zweck völlig aus. Die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods geschah durch Titration mit Natriumthiosulfat, je nach der Anzahl hindurchgeschickter Coulombs $\frac{1}{56}$ oder $\frac{1}{112} n$. Nach der Titration enthielt der Elektrolyt des Voltameters tetrathionsaures Natrium und Spuren von Stärke. Seine Wiederverwendbarkeit, welche bei der grofsen Zahl von Elektrolysen vorteilhaft war, stand somit nicht ganz aufser Zweifel. Parallelversuche ergaben jedoch,

¹ HERROUN, *Phil. Mag.* [5] 40, 91; DANNEEL, *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 154.

dafs zwei Voltmeter, von denen das eine frisch bereitete Lösung, das andere mehrfach gebrauchte enthielt, nur innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenze unregelmäfsig von einander abweichen.

Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgte durch Titration mit Kaliumpermanganat, ebenfalls $\frac{1}{56}$ bzw. $\frac{1}{112}$ n.

Fig. 6.

Die Anwendung des Jodvoltameters geschah teils wegen der Schwerverwendbarkeit des Silbervoltameters bei den meist sehr schwachen Strömen, teils wegen folgender Vorteile:

1. Die beiden Titerflüssigkeiten ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und KMnO_4) können vermittelt einer Jodkaliumlösung jederzeit aufs bequemste gegen einander kontrolliert werden. Das Verhältnis der verbrauchten

$$\frac{a \text{ ccm } \text{KMnO}_4}{b \text{ ccm } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 100 = c \% \text{H}_2\text{O}_2$$

gestattet höchst einfach die prozentische Stromausbeute an H_2O_2 zu berechnen und bleibt, selbst bei groben Fehlern im absoluten Wert der Lösungen, noch richtig. (Übrigens wurde die KMnO_4 -Lösung von Zeit zu Zeit durch Mohr'sches Salz korrigiert.)

2. Der zur Titration des H_2O_2 nötige Überschufs von KMnO_4 kann bei einer Anzahl von Versuchen bis zu 20 % der überhaupt verbrauchten Menge betragen. Es handelt sich hier um Konzentrationen von ca. 0.5 mg H_2O_2 im Liter, während $0.1 \text{ mg} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ -Äquivalent pro Liter die geringste mit KMnO_4 noch nachweisbare Menge darstellt, ca. 10 cm dicke Flüssigkeitsschichten vorausgesetzt. Nun liegt bei gleicher Schichtendicke die Empfindlichkeitsgrenze der Stärke-Jodreaktion (s. S. 24) ebenfalls ziemlich genau bei $6 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ -Äquivalent pro Liter. Führt man also beide Titrationsen in gleichen Gefäßen und gleichen Flüssigkeitsmengen aus, so wird man für den Fall einer nahezu quantitativen Stromausbeute von beiden Titerflüssigkeiten einen annähernd gleichen Überschufs gebrauchen; das Verhältnis $\frac{a}{b}$ bleibt also innerhalb weniger Prozente richtig. Natürlich war bei diesen Messungen sorgfältig darauf zu achten, daß in der Jodzinklösung ein eventueller, vom vorhergehenden Versuch herrührender Überschufs an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ beseitigt wurde. Da die Kaliumpermanganatreaktion für Wasserstoffsuperoxyd wenig charakteristisch ist, mußte vor jedem Versuche die als Elektrolyt dienende Schwefelsäure auf das Nichtvorhandensein von anderen reduzierenden Substanzen mit KMnO_4 geprüft werden. Das nach der Elektrolyse vorhandene Reduktionsmittel wurde in einigen Stichproben, speziell bei den Versuchen mit niedrigem Potential, durch Titansäure, rein qualitativ, als Wasserstoffsuperoxyd verifiziert.

Die Ausführung der Versuche geschah derart, daß die Kathode auf ein bestimmtes Potential eingestellt und durch Regulieren der elektromotorischen Kraft konstant erhalten wurde. Absolute Konstanz war natürlich in den seltensten Fällen zu erreichen. Die angegebenen Potentiale bedeuten in der Regel Mittelwerte zwischen Ziffern, welche um ± 0.02 Volt ca. abweichen. Bei Übergang von einem Potential zu einem anderen waren die unvermeidlichen Schwankungen meist erheblich größer. Es mußten deshalb häufig 1—2 kurze Zwischenversuche eingeschoben werden, bis die Elektrode gewissermaßen formiert war.

Die Tabelle I und II enthalten etwa die Hälfte des zur völligen Wiedergabe zu umfangreichen Versuchsmaterials. Da es zur Erklärung mancher Unregelmäßigkeiten von Wichtigkeit ist, die Reihenfolge der einzelnen Versuche zu kennen, so wurde die Tabelle nach den Versuchsnummern und nicht in der vielleicht übersichtlicheren Weise nach Potential angeordnet. Ist unter Rubrik 8

nichts anderes vermerkt, so wurde die Kathode ohne Zwischenbehandlung, abgesehen von den soeben erwähnten Vorversuchen, aus dem jeweils vorhergehenden Versuche übernommen. Letzteres gilt speziell für die längeren, gleichartigen Messungsreihen, aus denen nur einige Stichproben ausgewählt wurden. Die Anzahl der ausgelassenen Versuche ergibt Rubrik 1 (Versuchsnummer). 2 enthält die im Voltameter abgeschiedene Jodmenge; 3, die Stromdauer, sowie 4, die daraus zu berechnende Stromintensität i , dienen ausschließlich zum bequemeren Vergleich der einzelnen Messungsreihen, sind daher nur auf einige Prozent genau bestimmt. 6 giebt die titrierte Menge H_2O_2 , 5 diejenige Menge H_2O_2 , die bei quantitativer Stromausbeute entstehen würde, 7 die prozentische Stromausbeute von H_2O_2 auf ganze Zahlen abgerundet und endlich 8 das Kathodenpotential gemessen gegen Wasserstoff = 0.00.

Bei den sehr lange dauernden Versuchen 62 und 63 war es unmöglich, mit den Institutsbatterien die nötige Konstanz des Potentials zu erzielen. Es wurde daher in dem elektrolytischen Trog (Fig. 6) die Elektrode A durch einen chemisch reinen Zinkstab ersetzt und durch einen grossen Widerstand W mit dem Platinnetz K verbunden. Durch den geschlossenen Kreis mußte Strom in dem Sinne fließen, daß am Platin H-Ionen ausgeschieden wurden und mit dem dort vorhandenen Sauerstoff H_2O_2 bildeten. Die Zinkelektrode hat nach WILSMORE's Versuchen¹ sehr konstantes Potential, welches für die hier als Elektrolyt verwandte $0.2\,n\,\text{H}_2\text{SO}_4$ zu +0.75 angenommen wurde. Das Potential des Platinnetzes strebt infolge des eingeleiteten Sauerstoffs dem Wert -1.08 zu, während es durch Kontakt mit dem Zink in die Höhe gedrückt wird. Der dadurch zu stande kommende mittlere Wert soll ca. -0.75 Volt betragen. Die den Strom verursachende elektromotorische Kraft beträgt also 1.5 Volt. Ein dem Kathodenpotential -0.75 entsprechender konstanter Strom ist aus der Tabelle nicht zu entnehmen. Man kann ihn nach Versuch 54—56 mit sehr grober Annäherung $= 1.5 \cdot 10^{-5}$ setzen und erhält dann den erforderlichen Widerstand $W = \frac{e}{i}$

$= \text{ca. } 100\,000\,\Omega$, der innere Widerstand verschwindet hiergegen. Versuch 63 wurde lediglich durch den aus der Luft an die Elektrode diffundierenden Sauerstoff depolarisiert, daher das erheblich höhere Potential bei ungefähr gleichem Strom. Das Jodvoltameter versagte

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 35, 326.

bei diesen beiden Messungen, da Jod zur Kathode diffundierte. Der Strom ist deshalb als Durchschnittswert einer größeren Zahl von Galvanometerablesungen ermittelt.

Tabelle I. Platinblech.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Jod mg	Strom- dauer	<i>i</i> Milli- ampère	mg H ₂ O ₂ ber.	mg H ₂ O ₂ beob.	Aus- beute H ₂ O ₂ in %	Poten- tial	Behandlung der Kathode
1	6.58	20 Min.	4.18	0.881	0.669	76	0.00	größere Zahl Vorversuche
4	21.40	30 „	9.05	2.77	0.921	33	+ 0.25	
7	3.86	10 „	4.89	0.518	0.373	72	0.00	
11	1.48	8 „	2.34	0.199	0.191	97	0.00	
12	8.87	15 „	7.49	1.19	0.582	49	− 0.25	frisch ausgeglüht
13	2.00	8 „	3.16	0.268	0.194	73	− 0.25	
14	2.27	5 „	5.76	0.304	0.228	75	0.00	
15	2.05	10 „	2.59	0.275	0.219	80	0.00	
16	1.30	10 „	1.64	0.174	0.164	95	0.00	frisch ausgeglüht
21	0.795	60 „	0.168	0.107	0.0911	86	− 0.25	
22	4.09	6 „	8.62	0.548	0.219	40	− 0.35	
25	1.25	4 „	3.95	0.178	0.141	73	− 0.00	
29	0.887	7 „	1.60	0.119	0.107	90	0.00	frisch ausgeglüht
34	0.795	6 „	1.68	0.107	0.0931	89	0.00	
35	1.48	5 „	3.74	0.198	0.0456	23	0.00	
38	1.48	10 „	1.87	0.198	0.143	72	0.00	
39	0.910	30 „	0.383	0.122	0.134	86	− 0.25	
40	0.409	15 Std.	0.00575	0.0547	0.0628	106	− 0.45	

(S. Tabelle II, S. 15.)

Als Hauptresultat zeigen Tabelle I u. II, daß die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, unter geeigneten Bedingungen sogar eine quantitative, vom Potential 0 bis −0.77 nachgewiesen ist. Die Elektrolysen weiter fortzusetzen, ist wegen des immer geringer werdenden Effektes nicht möglich. Wie man jedoch sieht, ist eine Neigung zur Änderung des Verhaltens im Gang der Versuche nicht bemerkbar. Die relativ geringen Ausbeuten in Versuch 62, 63 und 56 erklären sich durch teilweise Diffusion des Wasserstoffsuperoxyds

Tabelle II. Platinnetz.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Jod mg	Strom- dauer	<i>i</i> Milli- ampère	mg H ₂ O ₂ ber.	mg H ₂ O ₂ beob.	Aus- beute H ₂ O ₂ in %	Poten- tial	Behandlung der Kathode
41	2.04	100 Min.	0.259	0.273	0.0911	33	-0.68	frisch ausgeglüht
42	1.02	50 „	0.259	0.136	0.0395	29	-0.75	
43	0.910	15 „	0.770	0.122	0.0820	67	-0.60	
45	0.795	20 „	0.503	0.107	0.0760	71	-0.63	
46	1.590	5 „	4.03	0.213	0.107	50	-0.50	
47	0.681	4 „	2.45	0.0912	0.0638	70	-0.55	
48	0.341	2 „	2.16	0.0457	0.0425	93	-0.55	
51	0.637	5 „	1.61	0.0855	0.0760	89	-0.57	
52	0.454	20 „	0.288	0.0608	0.0578	95	-0.63	
54	0.341	6 Std.	0.012	0.0457	0.0455	100	-0.77	
55	0.216	4 „	0.012	0.0290	0.0304	105	-0.77	
56	1.14	40 „	0.006	0.153	0.0405	46	-0.77	
57	3.86	2 „	0.408	0.517	0.289	56	-0.55	
58	0.227	10 Min.	0.288	0.0304	0.0289	95	-0.50	
60	0.637	100 „	0.0580	0.0855	0.0670	79	-0.55	
62	—	215 Std.	0.017	2.20	0.176	8	-0.76	
63	—	434 „	0.016	4.08	0.204	5	-0.45	

zur Anode, wo es wieder zerstört wurde. Die bei diesen drei Versuchen im Anodenraum befindliche Menge H₂O₂ war ziemlich genau halb so groß, wie die im Kathodenraum gefundene. Alle anderen Versuche zeigten im Anodenraum keine Spur Wasserstoffsperoxyd, Versuch 4 war beim Potential +0.25 durch Wasserstoffentwicklung entstellt. Von diesen Störungen abgesehen, hat der Vergleich der einzelnen Messungsreihen natürlich unter Berücksichtigung der oben bei den Knickpunktversuchen beobachteten Verhältnisse zu geschehen.

Eine Sauerstoffbeladung der Kathode hatte oben die Wirkung, daß der Strom oberhalb gewisser, von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode abhängender Potentiale erhebliche Werte annahm, um bei andauernder Polarisation zunächst sehr schnell und später immer langsamer zu sinken. Bei den hier vorliegenden Elektrolysen war, eventuell durch die schon erwähnten Vorversuche, das Gebiet der sehr schnellen Strom-(und Potential-)Änderungen überschritten. Aus diesem Grunde, sowie wegen der veränderten Dimensionen des

Apparates, sind hier für eine merkliche Abnahme des Stromes fast immer erheblich längere Zeiten nötig, als sie oben für die Galvanometerablesungen angegeben wurden.

Wollte man andererseits zum Nachweis einer völligen Analogie der Knickpunktmessungen und Elektrolysen eine Anzahl Versuchsreihen an frisch mit O_2 beladenen Elektroden vornehmen, so erforderte die Beladung in der oben beschriebenen Weise durch andauernde Behandlung mit gasförmigem O_2 zu großen Zeitaufwand. Deshalb wurde die Elektrode in solchen Fällen an der Luft mäßig geglüht, was, wie oben bei den Knickpunktversuchen ausdrücklich vermerkt, die Gestalt der Kurven in genau derselben Weise beeinflusst, wie eine Beladung mit O_2 bei gewöhnlicher Temperatur. (Siehe auch Diskussion von Tabelle III.)

Die Tabellen I und II zeigen an mehreren Versuchsreihen, wie außerordentlich der Strom bei andauernder Polarisierung sinkt. Der besseren Übersicht halber seien in Tabelle III noch einige Versuchsreihen auszugsweise wiederholt. Rubrik 4 enthält die in 1 Minute gebildete absolute Menge H_2O_2 .

Tabelle III.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Strom- dauer	<i>i</i> Milli- ampère	mg H_2O_2 pro Minute	Aus- beute H_2O_2 in %	Poten- tiale	Behandlung der Kathode
12	15 Min.	7.49	0.0388	49	-0.25	frisch ausgeglüht
13	8 „	3.61	0.0243	73	-0.25	
14	5 „	5.76	0.0450	75	0.00	
15	10 „	2.59	0.0219	80	0.00	
16	10 „	1.64	0.0164	95	0.00	
21	60 „	0.168	0.00152	86	-0.25	
46	5 „	4.03	0.0214	50	-0.50	{ durch die vorhergehenden Versuche bei tiefem Po- tential mit O_2 beladen
47	4 „	2.45	0.0159	70	-0.55	
48	2 „	2.16	0.0212	93	-0.55	
51	5 „	1.61	0.0132	89	-0.57	
57	2 Std.	0.408	0.0024	56	-0.55	wie 46
60	100 Min.	0.0580	0.00067	79	-0.55	
42	50 „	0.259	0.0079	29	-0.75	vor 41 geglüht
54	6 Std.	0.012	0.000126	100	-0.77	

Es ist interessant zu sehen, wie in Versuch 46 und 57 die Ausbeuten durch längere Polarisierung der Elektrode bei tiefen Potentialen in ganz ähnlicher Weise beeinflusst werden, wie durch Ausglühen des Platins. Da die Polarisierung bei tieferem Potential im Effekt einer höheren Sauerstoffbeladung gleichkommt, so gewinnt die Annahme der Identität von der Wirkung der Sauerstoffbeladung und des Ausglühens an Luft eine neue Stütze. Dafür, daß in 46 der Strom 10 mal größer ist, als in 57, trotz des annähernd gleichen Potentials finden sich auch bei der ausgeglühten Elektrode Analoga. Die Erscheinung rührt von undefinierten Störungen sekundärer Art her, welche jedoch die Vergleichbarkeit der einzelnen Versuchsreihen nicht beeinträchtigt.

Bezüglich letzterer bemerkt man, daß mit dem Sinken des Stromes bei anhaltender Polarisierung ein Anwachsen der prozentischen Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd parallel geht, welches letztere in vielen Fällen nahezu 100% erreicht, während an frisch geglühten Elektroden die Ausbeuten zwischen 20 und 50% liegen; dabei ist jedoch die in gleicher Zeit gebildete absolute Menge des H_2O_2 an den frisch geglühten Elektroden größer als an den anderen. Man sieht, daß sich über den eigentlich zu untersuchenden Vorgang der H_2O_2 -Bildung eine Störung superponiert, welche Anlaß zu relativ hohen Strömen giebt und erst bei andauernder Polarisierung verschwindet. Die Erscheinung hat ihren Sitz in der Elektrode. Die Veränderung der Ausbeute durch vorhergehende lang andauernde kathodische Polarisierung der Elektrode, wurde auch schon von RICHARZ und LONNES beobachtet. Man darf sie jetzt nicht mehr mit diesen beiden Forschern erklären, indem man annimmt der anfänglich hohe Strom komme außer durch Wasserstoffsuperoxydbildung ausschließlich durch Okklusion von Wasserstoff im Platin zu stande. Es wäre in diesem Falle nicht einzusehen, wie die in der Zeiteinheit bei einem gewissen Potential gebildete absolute Menge H_2O_2 größer werden kann, als sie in einem Versuche mit quantitativer Ausbeute an derselben Elektrode bei gleichem Potential war. Außerdem ist die bei den niedrigen Potentialen möglicherweise okkludierte Menge Wasserstoff so gering, daß sie den relativ hohen Strom kaum erklären kann.

Da nun die Sauerstoffbeladung Trägerin der Erscheinung ist, könnte man annehmen, daß die anfänglich im Platin vorhandenen O-Atome unter dem Einfluß der elektromotorischen Kraft als O"-Ionen in Lösung gehen und so das Zustandekommen eines höheren Stromes bewirken. Aber der Effekt dürfte zu gering

sein; der gleiche Einwand ist anzuführen gegen die noch vorhandene Möglichkeit, daß die jedenfalls auch vorhandenen O_2 -Moleküle als O_2^{--} -Ionen in Lösung gehen und mit den Wasserstoffionen H_2O_2 bilden.

Daß die selbst nach mehrtägiger Polarisation auch bei höherem Potential auf einer Platinelektrode vorhandene Gasmenge sehr gering ist, zeigt übrigens folgender Versuch (was in diesem Falle für Wasserstoff gilt, gilt für Sauerstoff in noch höherem Maße). Ein blankes, ca. 10 qcm großes Pt-Blech wurde ca. 40 Stunden unter Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisiert; stand es jetzt etwa dieselbe Zeit in einer mit Sauerstoff gesättigten verdünnten Schwefelsäure (unter wiederholtem Umschütteln), so war in der Lösung keine Spur H_2O_2 nachzuweisen. Dasselbe Resultat eines ganz ähnlichen Versuches berichten auch RICHARZ und LONNES, während sie an Palladium unter analogen Umständen erhebliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd konstatieren konnten, wie auch z. B. TRAUBE an Palladiumwasserstoff mit O_2 schon früher die Bildung von H_2O_2 beobachtete.

Von größerem Einfluß als die direkte Wirkung von Wasserstoff- und Sauerstoffbeladung auf das Zustandekommen des hier diskutierten Verhaltens der Platinelektroden ist jedenfalls die schon von HABER¹ bemerkte und hier durch Kontrollversuche bestätigte Erscheinung, daß glatte Platinoberflächen im frisch ausgeglühten Zustande am stärksten katalytisch auf H_2O_2 wirken. An den frisch geglühten (und stark mit Luftsauerstoff beladenen)² Elektroden wird also das gebildete H_2O_2 sehr schnell weitgehend zerstört und somit die Ausbeute verringert. Gleichzeitig mit der Zersetzung des H_2O_2 wird die vom Reaktionsprodukt herrührende Gegenkraft weitgehend beseitigt, so daß bei konstant erhaltenem Potential ein erhöhter Strom resultiert. Außerdem hat man Grund, anzunehmen, daß das stärker katalysierende Platin nicht nur die Zerstörung des H_2O_2 stärker beschleunigt, sondern auch die Bildung des H_2O_2 aus den Kompo-

¹ Z. anorg. Chem. 18, 41.

² Nach Beendigung dieser Versuche erschien eine Arbeit von ENGLER und LOTHAR WÖHLER (Z. anorg. Chem. 29, 1), deren wesentliches Resultat eine ähnliche Beeinflussung der katalytischen Kraft des Platinmohrs durch Luftsauerstoff ist, wie die hier konstatierte. Außerdem wurde eine Art Giftwirkung des H_2O_2 auf Pt beobachtet. Auch diese ist bei meinen Versuchen zu bemerken: indem das bei andauernder kathodischer Polarisation entstehende H_2O_2 wieder auf das Platin einwirkt, nimmt die katalytische Kraft desselben fortwährend ab und die Ausbeuten werden immer besser.

nenten; der Geschwindigkeit dieser letzteren Reaktion parallel geht die Stromintensität.

Die Knickpunkte der Kurven können jetzt dadurch erklärt werden, daß die schwächst katalysierenden, also z. B. die am längsten kathodisch polarisierten Elektroden (siehe Fig. 3, S. 8) die höchste Spannung erfordern, um größere Reaktionsgeschwindigkeit und somit erheblichen Stromdurchgang zu gestatten. Die Kurve am platinieren Platin (Fig. 4, S. 8), welche schon in unmittelbarer Nähe des Sauerstoffpotentials ansteigt, findet durch die besonders starke katalytische Wirkung des auf ihr befindlichen Platinmohrs ohne weiteres Erklärung.

Wenn es oben hieß, vom Potential 0 bis -0.77 konnte unter geeigneten Bedingungen quantitative Ausbeute an H_2O_2 erzielt werden, so sind diese geeigneten Bedingungen nichts anderes, als möglichst weitgehende Hintanhaltung der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung. Man hat also zu schließen, daß unter allen Umständen eine primär quantitative Bildung von H_2O_2 stattfindet. Dieses Resultat muß man aus folgenden Gründen auch auf das Spannungsgebiet -0.77 bis Sauerstoffpotential übertragen:

1. Wenn die Elektrolysen auch wegen zu geringen Effektes nicht über -0.77 Volt hinaus fortgesetzt werden können, so zeigt ihr Gang, wie schon bemerkt, keinerlei Neigung zu einer Änderung unter -0.77 .

2. Auch die Kurven zeigen soweit sie an blankem Platin aufgenommen worden, zwischen ca. -0.70 und -1.08 keine Unstetigkeit. Nur die Kurve am platinieren Platin zeigt schon sehr nahe beim Sauerstoffpotential merklichen Strom; hieraus muß man nach der soeben gegebenen Erklärung der Knickpunktversuche auf eine (zum mindestens intermediäre) Bildung von H_2O_2 unmittelbar über dem Sauerstoffpotential schließen. (Daß übrigens nicht, wie bisweilen behauptet wird, bei der Vereinigung von H_2 und O_2 an Platinschwarz direkt H_2O , sondern, wie hier gefordert, wirklich intermediär H_2O_2 entsteht, folgt erstens aus den weiter unten mitgeteilten Beobachtungen über Knallgaskatalyse, und zweitens aus einigen Elektrolysen, die ich bei dieser Gelegenheit ganz analog den früheren Elektrolysen nur mit platinieren Platin-elektroden und in mehr qualitativer Weise anstellte: Als Resultat waren im Elektrolyten nach einiger Zeit merkliche Mengen H_2O_2 mit Titansäure nachweisbar. Angesichts des außerordentlich schnellen

Zerfalls des H_2O_2 am Platinschwarz ist es hiernach wohl berechtigt, auf eine quantitative intermediäre H_2O_2 -Bildung zu schließen.)

3. Die TRAUBE'sche Anschauung von der stufenweisen O_2 -Aufspaltung fordert bei konsequenter Durchführung, daß H_2O_2 intermediär quantitativ entsteht, sobald es möglich ist, H_2 und O_2 zu vereinigen. Bei O_2 von 1 Atmosphäre beginnt diese Möglichkeit mit dem Potential -1.08 .

Wenn bis zum Sauerstoffpotential quantitative primäre H_2O_2 -Bildung erfolgt, so soll damit natürlich nicht gesagt sein, daß man bis zu diesem Punkte beliebig hohe H_2O_2 -Konzentrationen erzielen kann. Die bei den sehr niedrigen Potentialen höchst erreichbaren, d. h. bei fehlender Katalyse erreichbaren Konzentrationen können unmeßbar klein sein (siehe Gleichgewichtsversuche und theoretischen Teil). Sind sie dies, so wird auch der Strom an einer schwach katalysierenden Elektrode sehr kleine Werte haben, während er am stark katalysierenden Platin, infolge schneller Zerstörung des schnell gebildeten H_2O_2 , von sehr wohl merklicher Größe sein kann.

Wenn in diesem letzten Falle die prozentische Ausbeute schließlich gleich Null scheinen sollte, so ist doch der Übergang in diesen Zustand ein ganz allmählicher. Irgend eine Unstetigkeit im Gang der Elektrolysen oder Kurven, welche die Bildungsenergie des H_2O_2 ergeben könnte ist nicht vorhanden.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Arbeit von RICHARZ und LONNES. Der Gegensatz verschwindet jedoch, sobald man die Resultate dieser beiden Forscher richtig diskutiert. Ihre Haupttabelle sei deshalb zur bequemeren Diskussion hier wiedergegeben, soweit sie für den vorliegenden Zweck interessiert.

(S. Tabelle IV, S. 21.)

„Elektroden beladen“ bedeutet, Kathode bzw. Anode sind vor der Elektrolyse längere Zeit kathodisch bzw. anodisch polarisiert. Sind die Elektroden unverändert aus einem anderen Versuche übernommen, so ist dies extra vermerkt. „Elektroden nicht beladen“ heißt also jedenfalls ausgeglüht oder vorher lange mit Luft in Berührung. Die beiden Autoren glauben nun bei der elektromotorischen Kraft von 1 Daniell den Bildungspunkt von Wasserstoffsuperoxyd gefunden zu haben, indem sie oberhalb derselben erhebliche Mengen H_2O_2 und gleichzeitiges Anwachsen des Stromes konstatieren. In Versuch 24, bei dem die Elektrolysen mit 1 Daniell

Tabelle IV von RICHARZ und LONNES.

Nr.	E.M.K. Daniells	Ag mg	H ₂ O ₂ mg	H ₂ O ₂ in %	Dauer d. Stunden	Bemerkungen
34 α	0.6	0.33	< 0.010	0 (< 19)	112	Elektroden beladen
36 α	0.6	—	0.002	0 (—)	121	„ „
33 α	0.7	0.17	0.005	0 (19)	112	„ „
31 α	0.8	0.42	0.008	0 (12)	118	„ „
32 α	0.8	0.18	< 0.014	0 (< 49)	112	„ „
35 α	0.9	0.32	0.008	0 (16)	133	„ „
24	1.0	3.12	0.037	7.6	136	Elektrod. nicht beladen
25	1.0	—	0.124	erheblich	146	Elektroden aus Nr. 24
26	1.0	0.42	0.034	52	143	„ „ „ 25
27	1.0	—	0.115	erheblich	162	„ „ „ 26
28	1.0	—	0.090	„	144	Elektroden beladen
29	1.0	1.08	0.132	79	147	Elektroden aus Nr. 36 β
30 α	1.0	2.91	0.069	15	192	Elektroden beladen
30 β	1.0	5.53	0.719	83.1	192	„ „
35 β	1.1	2.20	0.274	79.6	133	Elektroden beladen

beginnen ist, die Elektrode nicht beladen, ein Anwachsen des Stromes auf das 10fache des vorhergehenden Wertes ist also nicht zu verwundern. Und schon nachdem die Elektrode durch zwei weitere Versuche polarisiert war, sinkt der Strom auf eine Größenordnung, wie sie unterhalb 1 Daniell auch vorkommt. Dafs bei Nr. 30 α und 30 β der Strom wieder sehr viel höher ist, will nichts besagen, da man aus der Rubrik „Bemerkungen“ nicht genügend auf die Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche schliessen kann, und da man überdies nicht weifs, inwieweit dasselbe Elektrodenmaterial zur Verwendung kam. Sollte endlich doch eine erhebliche Stromvermehrung bei 1 Daniell vorliegen, so könnte auch ein anodischer Vorgang die Ursache sein.

Unterhalb 1 Daniell werden die absoluten Mengen Wasserstoffsuperoxyd äufserst gering; berechnet man aus ihnen die prozentische Ausbeute, so ergeben sich die von mir in Klammern beigefügten Zahlen. Die beiden Autoren führen diese Rechnung nicht aus, sondern nennen die Ausbeute einfach 0. Die richtige Schlussweise wäre gewesen: Bei den sehr niedrigen elektromotorischen Kräften werden die Effekte zu gering, als dafs sichere Zahlen zu erhalten sind. Die eingeklammerten Ziffern werden übrigens eher zu klein sein als zu groß; denn RICHARZ und LONNES

fügen bei Bestimmung des H_2O_2 einen Überschufs KMnO_4 zur Lösung, welchen sie dann mit KJ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitrieren. Die beiden Autoren glauben, durch eine derartige Differentialmethode größere Genauigkeit zu erzielen, was nicht der Fall ist; speziell leiden die Versuche mit sehr geringem Verbrauch an Titerflüssigkeit außerordentlich. Überdies wird nach S. 12 die Ausbeute an H_2O_2 infolge des jetzt nötigen Überschusses an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ um ebensoviel zu klein gefunden werden, wie sie bei einfacher Titration mit Kaliumpermanganat der unvermeidliche Überschufs an KMnO_4 zu groß machen würde. Oben betrug der Fehler für die kleinste vorkommende Wasserstoffsuperoxydkonzentration (von 0.5 mg im Liter) zwar ca. -20% wurden aber ausgeglichen. Da bei RICHARZ und LONNES anscheinend noch geringere Konzentrationen vorliegen, so dürften die Fehler mehr als $+20\%$ betragen, ohne jedoch in Rechnung gezogen werden zu können. Die aus diesen Messungen gezogenen Schlüsse sind illusorisch.

3. Gleichgewichtsversuche.

Falls die bei Sauerstoffpotential entstehenden Mengen H_2O_2 schon nachweisbar sind, so müßte deren Bildung in Wasser unter Sauerstoff von Atmosphärendruck bei Gegenwart von Platin spontan auch ohne Elektrolyse zu konstatieren sein. Bei einer solchen Reaktion würde Platin nur als Katalysator wirken, also das Gleichgewicht nicht verschieben, sondern nur die sonst vielleicht sehr langsam erfolgende Einstellung beschleunigen. Wenn man in reinstem destillierten Wasser, welches längere Zeit mit einem größeren Luftvolumen in Berührung stand, Wasserstoffsuperoxyd noch nicht beobachtet hat (was zweifellos geschehen wäre, wenn überhaupt eine merkliche Konzentration vorhanden), so könnte dies von einer zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit herrühren. Bei den natürlichen Gewässern, aus denen ja das destillierte gewonnen wurde, deren eventuell nachweisbarer H_2O_2 -Gehalt aber bei der Destillation hätte zerstört werden können, schlägt die Annahme sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeit nicht, da beliebige Zeiten zur Verfügung stehen. Diese Gewässer sind aber so verschiedenartigen Einflüssen ausgesetzt, daß man weder aus dem Vorhandensein, noch aus dem Nichtvorhandensein des H_2O_2 in ihnen sichere Schlüsse ziehen kann. Es empfiehlt sich also, den direkten Gleichgewichtsversuch unter Anwendung von Platin als Katalysator auszuführen, zumal sehr

merkwürdige Beobachtungen von BOSE¹ und WILSMORE,² welche weiter verfolgt zu werden verdienen, in dieser Richtung vorliegen.

Beide Autoren bemerkten bei der Potentialmessung von Sauerstoffelektroden nach ca. viertägigem Einleiten von O₂ ein Sinken des Potentials bis ca. -1.12 . Gleichzeitig konnte WILSMORE im Elektrolyt mit Jodkalium ein Oxydationsmittel nachweisen. Er sprach dasselbe als Wasserstoffsuperoxyd an, hegt jedoch selbst Zweifel, indem er hinzufügt, daß man in Wasserstoffsuperoxydlösungen von merklichem Gehalt ein Potential mißt, welches über -1.08 (nach IHLE und HABER bei ca. -0.8 Volt)³ liegt. Wahrscheinlich liegt also ein anderer Körper vor.

BOSE⁴ hält es für möglich, daß es sich hier zwar um ein Wasserstoffsuperoxyd im engeren Sinne, aber um eine andere etwa isomere Modifikation des gewöhnlichen H₂O₂ handelt, welche im Gegensatz zu letzteren nur oxydierende Eigenschaften besitzt. Vielleicht liegt nach BOSE auch das hypothetische H₂O₄ von BACH⁵ vor. Letztere Annahme dürfte jedoch kaum mehr wahrscheinlich sein, nachdem v. BAeyer⁶ diese BACH'sche Arbeit widerlegt hat. Für das BOSE'sche „Oxydationsmittel H₂O₂“ wird man mit einiger Wahrscheinlichkeit dieselben Reaktionen zu erwarten haben, wie die Oxydationsreaktionen des gewöhnlichen H₂O₂. In dieser Richtung hat sich die weitere Untersuchung zu bewegen.

Nun ist KJ selbst bei Anwendung spezifischer Katalysatoren ein für H₂O₂ sehr wenig charakteristisches Reagens. Man hat daher andere spezifische Oxydationsreaktionen anzuwenden. Eine solche ist die Oxydation der farblosen Titansäure zur gelbgefärbten Übertitansäure. Ein positives Resultat mit diesem Reagens würde die Richtigkeit der BOSE'schen Hypothese beweisen. Ein negatives würde wahrscheinlich machen, daß ein so enger Zusammenhang des gewöhnlichen H₂O₂ mit dem hypothetischen Oxydationsmittel Wasserstoffsuperoxyd, wie BOSE ihn für möglich hält, nicht besteht.

Zu der von WILSMORE und BOSE (wenn auch nur annähernd) erzielten Gleichgewichtskonzentration dieses hypothetischen Oxydationsmittels muß man natürlich auch von der anderen Seite durch

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 751; **38**, 3.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 298.

³ Siehe S. 34.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* **38**, 18—19.

⁵ *Archiv phys. Nat.* **10**, 5—24; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** II, 1506.

⁶ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** II, 2491.

Zersetzen von H_2O_2 -Lösungen mit Platin gelangen. Diesen Zersetzungsversuch hat BREDIG¹ (allerdings in anderem Zusammenhange) ausgeführt und praktisch zu Ende gehende Reaktion konstatiert. Nun beträgt aber die geringste von BREDIG nachgewiesene Menge H_2O_2 etwa das 15 fache der überhaupt noch nachweisbaren. Es bleibt somit die Möglichkeit offen, in diesem weiter verfügbaren Gebiet das gesuchte Gleichgewicht thatsächlich aufzufinden. (Sollte übrigens das BOSE'sche „Oxydationsmittel H_2O_2 “ vorliegen, so gewährt die von BREDIG angewandte Permanganatreaktion keine Sicherheit mehr. Hier kann Titansäure brauchbare Resultate liefern.) Zur Beseitigung der letzten Unsicherheit bleiben daher nur die im folgenden beschriebenen Versuche. Eine quantitative H_2O_2 -Bestimmung mit Titansäure kann leicht kolorimetrisch ausgeführt werden. Über die Empfindlichkeit der verschiedenen Reagentien gilt folgendes: Nach älteren Angaben sind die noch nachweisbaren H_2O_2 -Konzentrationen bei 15 cm langen Flüssigkeitsschichten 0.05 mg im Liter für KJ; 0.1 mg-l für KMnO_4 und 1 mg-l für Titansäure. Eigene Kontrollversuche zeigten bei 10 cm Schichtendicke in annähernder Übereinstimmung für die beiden ersten Körper je 0.1 mg-l (anstatt KJ kam ZnJ_2 zur Anwendung). Mit Titansäure konnten dagegen noch 0.3 mg-l erkannt werden. Die angewandte Titansäurelösung war nach einer von RICHARZ und LONNES gegebenen Vorschrift hergestellt, welche sich gut bewährte.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich derart, daß platinisierte Platinbleche von ca. 10 qcm Gesamtoberfläche angesetzt wurden.

1. mit reinem H_2O ,
2. mit $\frac{1}{10}n$ H_2SO_4 ,
3. mit $\frac{1}{10}n$ NaOH

und zwar von allen drei Lösungen sowohl eine Reihe in geschlossenen Gefäßen, welche über der Flüssigkeit ein großes Volumen O_2 von Atmosphärendruck enthielten, wie auch eine andere Reihe unter Luftzutritt in lose verdeckten Erlenmeyerkolben. Die Verdeckung der Kolben bestand aus einer Glasplatte und einem Wattebausch, welcher diese, sowie den Hals des Gefäßes umgab. Das Ganze

¹ Zeitschr. phys. Chem. **31**, 258.

wurde gehalten durch eine übergebundene Papierkappe. Die geschlossenen Gefäße waren Pulvergläser mit gut eingeschliffenen Stöpseln, ein Zutritt von Staub war also ausgeschlossen.

Eine andere Gruppe von Versuchen enthielt H_2O_2 ca. $\frac{1}{100}$ m (d. h. $\frac{1}{100}$ Mol. pro Liter, aus MERCK'scher 30%-Lösung)

1. in reinem H_2O ,
2. in $\frac{1}{10}$ n H_2SO_4 ,
3. in $\frac{1}{10}$ n NaOH .

Als Gefäße dienten wie oben lose verdeckte Erlenmeyer. Es kamen in allen Fällen 200 ccm Flüssigkeit zur Anwendung. Das Platinblech wurde nach dem Platinieren einige Stunden in warmer Lösung kathodisch polarisiert, um das etwa absorbierte Chlor zu entfernen. Zur Beseitigung des jetzt vorhandenen eventuell störenden Wasserstoffs erfolgte nach gutem Auswässern 24stündige anodische Polarisation in verdünnter H_2SO_4 unter Sauerstoffentwicklung und mehrtägiges Auswaschen in reinem mit Luftsauerstoff gesättigtem Wasser. Bei Herstellung der Lösungen war zu beachten, daß organische Substanzen bei Autoxydation H_2O_2 bilden. Es kam deshalb nur doppelt (einmal über KMO_4) destilliertes, völlig staubfreies Wasser zur Verwendung. Die gebrauchten Gefäße waren ausgedämpft. Das Wasser, sowie die Lösungen gaben vor den Versuchen (angesäuert) weder mit KMnO_4 noch mit ZnJ_2 Reaktion, zum Zeichen, daß sie weder Spuren reduzierender noch oxydierender Substanzen enthielten. Der in die geschlossenen Gefäße eingeleitete Sauerstoff war durch KJ und NaOH von etwaigen Spuren Ozon befreit worden.

Sämtliche Versuche standen nun ca. 3 Monate unberührt und wurden dann 1—2 Wochen lang kräftig geschüttelt. Die hinterher erfolgende Untersuchung geschah sowohl mit Titansäure, wie mit ZnJ_2 . Die Bestimmungen mit letzterem Reagens wurden in Rundkolben von 10 cm größten Durchmesser ausgeführt. Man konnte also 0.1 mg H_2O_2 pro Liter bezw. $6 \cdot 10^{-5}$ g Äquivalent oxydierender Substanz nachweisen. Die Titansäurereaktion geschah in 35 cm langen, ca. 2 cm weiten, völlig farblosen Glasröhren, welche unten durch eine angekittete, ebenfalls farblose Spiegelglasplatte geschlossen waren. Diese Röhren wurden gegen ein durch helles zerstreutes Tageslicht beleuchtetes rein weißes Papierblatt gerichtet. 0.1 mg H_2O_2 im Liter waren bei dieser Schichtendicke noch mit Sicherheit

zu erkennen. Durch Anwendung noch längerer Schichten konnte die Empfindlichkeit höchstens bis 0.05 mg-l gesteigert werden, da die Unhandlichkeit der jetzt sehr langen Röhren, die immer vorhandene spurenweise Verunreinigung der Flüssigkeit, sowie vor allem die grofse Schwächung des Lichtes durch die lange Flüssigkeitssäule u. s. w. zu sehr störten. Sämtliche Lösungen wurden vor der Untersuchung mit einem erheblichen Überschufs H_2SO_4 versetzt, welch letztere ihrerseits nicht mit Titansäure, ZnJ_2 oder KMnO_4 reagierte.

Nachstehende Tabelle giebt eine Übersicht der Resultate.

Tabelle V.

Nr.	Flüssigkeit	Gefäfs	Reaktion mit Titansäure	Reaktion mit Jodzinkstärke
Geschüttelt: 2 Wochen.				
1	H_2O	offen	keine Gelbfärbung	schwache Bläunung
2	$\frac{1}{10} n \text{H}_2\text{SO}_4$	„	„ „	kaum merkliche Blg.
3	$\frac{1}{10} n \text{NaOH}$	„	„ „	erhebliche Bläunung
Geschüttelt: 1 Woche.				
4	H_2O	geschlossen	keine Gelbfärbung	schwache Bläunung
5	$\frac{1}{10} n \text{H}_2\text{SO}_4$	„	„ „	keine (?) Bläunung
6	$\frac{1}{10} n \text{NaOH}$	„	„ „	schwache Bläunung
Geschüttelt: 2 Wochen.				
7	$\frac{1}{100} m \text{H}_2\text{O}_2$	offen	keine Gelbfärbung	deutliche Bläunung
8	$\frac{1}{100} m \text{H}_2\text{O}_2$	„	„ „	schwache Bläunung
9	in $\frac{1}{10} n \text{H}_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{100} m \text{H}_2\text{O}_2$ in $\frac{1}{10} n \text{NaOH}$	„	„ „	erhebliche Bläunung
Nicht Geschüttelt.				
10	H_2O ohne Platin	offen	keine Gelbfärbung	schwache Bläunung
11	$\frac{1}{10} n \text{H}_2\text{SO}_4$ ohne Platin	„	„ „	keine Bläunung
12	$\frac{1}{10} n \text{NaOH}$ ohne Platin	„	„ „	schwache Bläunung

Potentialmessungen konnten nicht ausgeführt werden, da beim Schütteln die zum Kontakt bestimmten Drähte von den Elektroden abgerissen waren und die dünnen Platinbleche (0.01 mm) selbst sich zu unförmigen Knäueln zusammengeballt hätten. Ausserdem war die Platinierung abgescheuert. Das abgelöste Platinschwarz war in der Flüssigkeit zu feinen Teilchen suspendiert, setzte sich aber

nach dem Schütteln nieder, die zu untersuchenden Flüssigkeitsmengen wurden filtriert, so daß die Reaktion mit ZnJ_2 nicht etwa von metallischem Platin herrühren konnte. Daß Platin nicht die Ursache ist, zeigen übrigens auch die Versuche 10—12, welche ohne Platin (nach 4 Monaten) ähnliche Verhältnisse, nur in geringerem Grade aufweisen, wie die übrigen Versuchsnummern.

Die Tabelle liefert also den Beweis, daß unter den gegebenen Bedingungen gewöhnliches H_2O_2 in nachweisbarer Konzentration nicht entsteht, daß sich dagegen irgend ein anderes Oxydationsmittel in merklicher Menge bildet.¹

Das zusammenfassende Resultat der letzten drei Kapitel, der Gleichgewichtsversuche, der Elektrolysen und der Knickpunktmessungen, lautet: Innerhalb gewisser Grenzen ist es möglich an der Kathode vom Potential 0 bis -1.08 quantitative Stromausbeute an H_2O_2 zu erzielen. Die höchst erreichbaren Konzentrationen sind aber in der Nähe des Sauerstoffpotentials nicht mehr nachweisbar.

4. Knallgaskatalyse.

Wenn nach vorhergehendem Kapitel mit dem Oxydationsmittel O_2 nachweisbare Mengen H_2O_2 sich nicht im Gleichgewicht befinden, so könnte man im Anschluß an die Bildung von H_2O_2 an der Kathode und bei der Autoxydation vermuten, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von O_2 und dem Reduktionsmittel H_2 merkliche Mengen H_2O_2 beständig sind. Das Auftreten von nur einer Spur H_2O_2 bei der Knallgaskatalyse würde außerdem beweisen, daß Wasserstoff sich bezüglich der H_2O_2 -Bildung ganz gleichartig verhält, wie er auch vorliegt, ob als Gas, oder elektrolytisch bzw. chemisch (aus Reduktionsmitteln) abgeschieden. Dieser Nachweis ist nicht ganz ohne Belang, da für den Sauerstoff derartige Unterschiede thatsächlich vorliegen. Z. B. giebt eine wasserstoffgesättigte Palladiumelektrode,² an der Luft oxydiert, erhebliche Mengen H_2O_2 , bei anodischer Polarisierung da-

¹ Im Verlaufe einer im Göttinger Institut für physikalische Chemie ausgeführten Arbeit konstatierte Herr GRÄFENBERG, daß in sauren Elektrolyten bei schwacher anodischer Polarisierung (schon bei ca. -1.4 Volt) ein auf HJ wirkendes Oxydationsmittel entsteht. Vielleicht ist dieses identisch mit dem an der O_2 -Elektrode auftretenden Körper. Näheres über seine Versuche wird Herr GRÄFENBERG demnächst veröffentlichen.

² TRAUBE, Ges. Abhandlg., S. 422.

gegen nach TRAUBE¹ keine Spur. Das Verhalten ozonider Oxydationsmittel ist schon erwähnt. Nun hat allerdings kürzlich ERNST² in kolloidaler Platinflüssigkeit, die längere Zeit einer Knallgasatmosphäre ausgesetzt war, vergeblich H_2O_2 nachzuweisen versucht. Da er aber die sehr unempfindliche Chromsäurereaktion anwandte, soll dieser Versuch hier mit Titansäure noch einmal aufgenommen werden. An Stelle des kolloidalen Platins diente hier Platinschwarz, welches sich in einer kleinen Schale befand und die trichterförmig auslaufende Öffnung des als Zuleitung für das Knallgas dienenden, in der Schale mündenden Glasrohres überdeckte. Die Schale lag auf dem Boden eines cylindrischen Gefäßes unter einer hohen Wasserschicht. Das elektrolytisch entwickelte Knallgas wurde von etwa mitgerissenem H_2O_2 durch zwei Vorlagen mit KMnO_4 und mit KOH sorgfältig befreit. Ehe das Gasgemisch durch das Wasser des Cylinders entweichen konnte, mußte es das Platinschwarz passieren. Enthielt nun letzteres größere Mengen sehr feiner Teilchen, so wurden diese mit in die Höhe gerissen, um in der Flüssigkeit eine gleichmäßige Suspension zu bilden. In diesem Fall gab, nach mehrtägigem Durchleiten von Knallgas und darauf erfolgreichem Absetzen des Platins unter Knallgasatmosphäre, Titansäure auch nicht die Spur einer Reaktion. Verwandte man dagegen gründlich ausgeschlammtes Platinschwarz, derart, daß kein Pt in die Flüssigkeit überging, so war nach 4 Tagen eine H_2O_2 -Konzentration von ca. 0.3 mg-l nachzuweisen.

Das Resultat lautet also in Bestätigung und Ergänzung zu ERNST: Die Gleichgewichtskonzentration von H_2O_2 unter Knallgasatmosphäre liegt unterhalb der meßbaren Werte. Dagegen läßt sich die bisher immer vermutete intermediäre Bildung von H_2O_2 bei der Knallgaskatalyse thatsächlich bestätigen, sobald man dafür sorgt, daß das entstandene H_2O_2 sehr schnell aus der Nähe des Platins entfernt wird.

Angesichts der außerordentlich großen Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 am Platin, und angesichts der sehr innigen Berührung, in der sich bei diesem Versuch das H_2O_2 im Augenblick des Entstehens mit dem Pt befindet, darf man aus der Thatsache, daß überhaupt nur einige Spuren in die Lösung diffundieren konnten,

¹ Gesam. Abhandlungen, S. 433.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 448—484.

schließen, daß sich am Pt ein großer Überschuss H_2O_2 befand, und daß vielleicht praktisch aller Sauerstoff erst über den Umweg H_2O_2 zu H_2O reduziert wurde, entsprechend der TRAUBE'schen Theorie der stufenweisen Sauerstoffaufspaltung.

III. Theoretisches.

1. Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Sauerstoff.

Nach den Resultaten des experimentellen Teils erfolgt an einer von Sauerstoff unter Atmosphärendruck umspülten Platin-kathode in verdünnter Säure quantitativ primäre H_2O_2 -Bildung von Potential 0 bis -1.08 . Die Verhältnisse liegen folgendermaßen: Die Kathode hat das Potential -1.08 nur im stromlosen Zustande; der zugehörige Wasserstoffdruck beträgt 10^{-38} Atmosphären, dieser würde unter den herrschenden Umständen genügen zu einer zwar unendlich langsam, aber reversibel erfolgenden Bildung von H_2O entsprechend dem Gleichgewicht

Geht jetzt Strom durch die Kathode, so vermag unter gleichzeitiger, wenn auch nur geringer Erhöhung des Potentials H_2O_2 von höherer Konzentration als der mit H_2O unter O_2 von Atmosphärendruck im Gleichgewicht befindlichen zu entstehen. Parallel mit dem Potential geht eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks, während immer noch O_2 von 1 Atmosphäre zugegen ist.

Kathodische H_2O_2 -Bildung tritt demnach ein, sobald der Wasserstoffdruck den für reversible H_2O -Bildung nötigen Wert überschritten hat. Dies deckt sich mit der Tatsache, daß eine H_2O_2 -Lösung von merklicher Konzentration bekanntlich vielfach das Verhalten eines stärkeren Reduktionsmittels als reines H_2O unter O_2 von 1 Atmosphäre zeigt, also mehr freien Wasserstoff enthalten muß als dieses.¹

¹ Siehe BODLÄNDER, Langs. Verbr., S. 456.

Den Reduktionswirkungen, wie auch der kathodischen Bildung zu Grunde liegt die Reaktion

Vernachlässigt man einen Augenblick alle übrigen Beziehungen zwischen H_2O_2 , H_2O , H_2 und O_2 , so handelt es sich hier um ein neues Gleichgewicht, mit der Bedingung

$$2 \text{ a.} \quad \frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k_2.$$

Setzt man zunächst konstantes $[\text{O}_2]$ voraus (O_2 von 1 Atm.), so entspricht jedem $[\text{H}_2]$, d. h. jedem Kathodenpotential, eine ganz bestimmte H_2O_2 -Konzentration, welche unter den jeweils herrschenden Umständen höchstens gebildet werden kann. Von besonderem Interesse ist das Potential einer 1 m^1 Lösung von H_2O_2 . Für diesen Fall vereinfacht sich Gleichung 2 a zu

$$2 \text{ b.} \quad [\text{H}_2][\text{O}_2] = k_2.$$

Das Potential der 1 m Lösung, wie überhaupt dies Gleichgewicht wären bekannt, wenn man nur für ein einziges beliebiges Potential die zugehörige H_2O_2 -Konzentration bestimmen könnte. Dies durch direkte Elektrolyse auszuführen, ist nicht möglich, da die eben gemachten Vernachlässigungen praktisch durchaus nicht berechtigt sind.² Direkte Potentialmessung leistet ebensowenig, wie die Elektrolyse.³ Man sieht hieraus, daß eine isolierte Behandlung des Gleichgewichtes 2 nicht statthaft ist.

Es findet neben Reaktion 2 nicht nur 1, sondern noch ein dritter Vorgang statt; denn H_2O_2 ist bekanntlich nicht nur Reduktionsmittel im Vergleich zu O_2 von Atmosphärendruck, sondern gleichzeitig stärkeres Oxydationsmittel als dieser. Die Oxydationsreaktionen des H_2O_2 finden ihren einfachsten Ausdruck durch die Dissoziation

¹ 1 m bedeutet wie oben 1 Mol pro Liter.

² Bei den oben angestellten Gleichgewichtsversuchen fallen derartige Komplikationen fort, aber die H_2O_2 -Konzentration ist von nicht mehr nachweisbarer Kleinheit.

³ Siehe Fußnote 2. auf S. 31.

⁴ BODLÄNDER, l. c. Der etwas anderen Schreibweise BODLÄNDERS:

liegt etwa die Anschauung zu Grunde, daß die Oxydationswirkungen der Oxydationsmittel auf Abspaltung von O-Atomen beruhen, in welche auch der Luftsaue-

Bedenkt man, daß auch H_2O in $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ dissoziiert, so geht Gleichung 3 über in 2, nämlich $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$, sobald H_2O_2 und H_2O Sauerstoff von gleichem Druck abspalten. Dies ist der Fall, wenn sich eine wässrige Lösung von H_2O_2 unter demjenigen Sauerstoffsdruck befindet, welchen die herrschende H_2O_2 -Konzentration im Maximum zu erzeugen vermag. Dieser Druck ist gegeben durch das Oxydationspotential der betreffenden H_2O_2 -Lösung.

In der Ermittlung dieses Potentials ist also ein neuer Weg gegeben, die Beziehung 2 quantitativ aufzuklären. Direkte Potentialmessung von H_2O_2 -Lösungen ist hier ebenso vergeblich wie oben. Dagegen gelang es HABER,¹ diese Messung indirekt auszuführen, indem er das Potential der CARO'schen Säure bestimmte. Letzteres kann man wegen der Darstellungsweise dieses Körpers mit grober Annäherung gleich dem des H_2O_2 setzen. So fand HABER für H_2O_2 von mittlerer Konzentration in verdünnter H_2SO_4 ca. -1.4 Volt.²

stoff zerfallen muß, um in „ozonider“ Form zu oxydieren. Diese Anschauung soll hier durchaus acceptiert werden; sie gelangt weiter unten bei Behandlung von Geschwindigkeitsphänomenen sogar zu besonderer Wichtigkeit. In diesem Kapitel werden ausschließlich Gleichgewichtszustände betrachtet, und wegen des Gleichgewichts

ist es gleichgültig, ob man von O-Atomen redet, die mit hoher Energie abgespalten wurden, oder von hohem O_2 -Druck; letztere Ausdrucksweise aber soll als die anschaulichere hier vorgezogen werden. Sinngemäße Übertragung dieser Auseinandersetzung auf Wasserstoff ist selbstverständlich.

¹ *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 1051.

² Erst durch diese Messung HABER's gewinnen seine und LUTHER's thermodynamischen Betrachtungen über H_2O_2 (siehe S. 33) nachträglich eine hinreichend sichere experimentelle Grundlage. Die ursprüngliche Grundlage, nämlich die Identifizierung des an Pt-Elektroden in sauren H_2O_2 -Lösungen durch direkte Potentialmessung gewonnenen Potentials -0.8 mit dem Reduktionspotential des H_2O_2 ist unsicher, solange man dieses letztere Potential nicht von anderer Seite her gefunden hat. Der Vorgang an einer Pt-Elektrode in H_2O_2 -Lösung gehorcht der Gleichung $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Man sollte also ein hohes Oxydationspotential erwarten. Da dieses nicht auftritt, kann man den Gesamtvorgang $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zerlegen in die Einzelvorgänge:

1. $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H} + \text{O}_2$.
2. $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.
3. $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$.

Man müßte nun annehmen, daß 1. allein für die Potentialbildung maßgebend ist und die Elektrode außerdem nach 1. reversibel mit Wasserstoff beladen wird (weitere Deutung siehe S. 39 u. folg.). Diese Hypothese schwebt zunächst aber in der Luft, da der Gesamtvorgang irreversibel ist.

Unter der Annahme, daß dieser Wert einer ca. 1 *m* H₂O₂-Lösung in ca. 1 *n* Säure zukomme, soll die weitere Rechnung durchgeführt werden, da sie prinzipiell richtig bleibt, wenn man auch grober Zahlenfehler in der Voraussetzung gewärtig sein muß.

Das H₂O₂-Potential -1.4 würde in 1 *n* Säure durch gasförmigen O₂ bei 10²² Atmosphären erzeugt werden.¹ Unter diesem Sauerstoffdruck müßte H₂O und somit auch 1 *m* H₂O₂ in 1 *n* Säure freien Wasserstoff von 10⁻⁵⁰ Atmosphären besitzen. Die Gleichung 2 b lautet also:

$$10^{-50} \cdot 10^{22} = k_2 = 10^{-28}$$

Erniedrigt man jetzt den O₂-Druck auf 1 Atmosphäre, so beträgt der zugehörige, in gewöhnlicher (ca. 1 *m*), verdünnt saurer (ca. 1 *n* Säure) und an Luft befindlicher H₂O₂-Lösung herrschende H₂-Druck 10⁻²⁸ Atmosphären. Und dieser Druck entspricht dem Potential ca. -0.8 .

Für H₂O₂ hat man also die beiden charakteristischen Potentiale -0.8 und -1.4 , von denen das erste sich einstellen müßte, wenn eine Elektrode durch H₂O₂ nur mit H₂, das zweite, wenn die Elektrode nur mit O₂ bis zur maximalen Druckgrenze beladen würde.

Hervorzuheben ist noch, daß die beiden Potentiale symmetrisch zum Sauerstoffpotential, ca. -1.1 , liegen und, wenn die Lösung sich unter O₂ von anderem als Atmosphärendruck befände, zu dem jetzt herrschenden O₂-Potential wieder symmetrisch liegen müssen. (Bei wachsendem O₂-Druck würden alle drei Potentiale einander immer näher rücken und schließlich in -1.4 zusammenfallen.) Die Ursache der Symmetrie ist unschwer darin zu sehen, daß nach der Gleichung

$$[H_2]^2[O_2] = k_1 \text{ (für H}_2\text{O)}$$

[H₂] sich umgekehrt proportional der Quadratwurzel von [O₂] verändert, dagegen nach

$$[H_2] \cdot [O_2] = k_2 \text{ (für H}_2\text{O}_2\text{)}$$

[O₂] selbst umgekehrt proportional ist. Das Potential muß sich also von -1.4 ausgehend im zweiten Falle doppelt so schnell erhöhen als im ersten. Ein anderer Ausdruck hierfür ist auch, daß in der ersten Gleichung das O₂-Molekül wie gewöhnlich vierwertig

¹ S. auch LUTHER, *Zeitschr. phys. Chem.* 36, 394.

auftritt, während es in der zweiten gemäß TRAUBE's Anschauungen nur zwei Valenzen besitzt.

Zum Schluß dieser Überlegungen muß darauf hingewiesen werden, daß sowohl HABER¹ wie LUTHER,² ausgehend von andersartigen Betrachtungen, ebenfalls die beiden Potentialwerte -0.8 und -1.4 finden. Die hier gewählte Behandlungsweise, welche ausschließlich auf die Beziehungen zwischen O_2 und H_2 zurückgeht, dürfte jedoch anschaulicher sein, da sie eine vollständige Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen H_2 und O_2 unter gleichzeitiger Berücksichtigung beider uns bekannter Verbindungen dieser Komponenten giebt.

2. Bildung des Wasserstoffsuperoxyds.

a) Kathodisch.

Bezüglich der kathodischen Bildung des H_2O_2 wird jetzt sofort klar, daß -0.8 dasjenige Potential ist, bei dem in Gegenwart von O_2 unter Atmosphärendruck im günstigsten Falle eine $1\ m\ H_2O_2$ -Lösung entstehen kann; jedem tiefer liegenden Potential entspricht eine geringere H_2O_2 -Konzentration, und zwar sinkt diese, da einem Mol. H_2O_2 je $2\ H$ äquivalent sind, für je 0.058 Volt um zwei Zehnerpotenzen. Da die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktionen auf H_2O_2 bei 10^{-5} bis 10^{-6} liegt, so könnte bei -0.95 Volt theoretisch noch eine nachweisbare H_2O_2 -Menge entstehen. Oben konnten Spuren kathodischer H_2O_2 -Bildung noch bis -0.77 konstatiert werden, die Elektrolysen weiter fortzusetzen war wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich. Beim Potential -1.08 (also in jeder mit Luftsauerstoff im Gleichgewicht befindlichen wässrigen Lösung) beträgt die H_2O_2 -Konzentration ca. 10^{-10} . Dies gilt alles nur in verdünnter Säure; man hat aber Grund, anzunehmen, daß in alkalischer Lösung alle Zahlen bei um $+0.7$ Volt³ parallel dem Sauerstoffpotential verschobenem Potential identisch werden. (Siehe auch S. 38 u. 41.)

Für die Entstehung des H_2O_2 bei der nassen Autoxydation von Metallen oder anderen Reduktionsmitteln gelten in analoger Weise dieselben Potentialgrenzen.

¹ Zeitschr. Elektrochem. 7, 444.

² l. c.

³ Gedacht ist an die Differenz $\frac{1}{10}\ n$ Säure — $\frac{1}{10}\ n$ Alkali. Für andere Konzentrationen ändern sich die Potentialwerte solange es sich noch um verdünnte Lösungen handelt nicht sehr wesentlich.

b) Anodisch.

Oben war im Anschluß an das thatsächliche Verhalten gefunden, daß H_2O_2 -Bildung bei der Vereinigung von H_2 und O_2 erfolgt, sobald der H_2 -Druck größer ist, als zur reversibeln Wasserbildung erforderlich. Thermodynamisch würde eine Druckerhöhung des Sauerstoffs gleiches Resultat haben müssen, derartige Folgerungen für Sauerstoff bleiben aber nur richtig, solange es sich um gasförmigen O_2 handelt; sie widersprechen der Erfahrung, sobald man sie auch auf aktive O-Atome überträgt. Es ist z. B. nicht möglich, bei -1.4 Volt durch anodische Polarisation eine Spur H_2O_2 zu erzielen, während die Möglichkeit zur Entstehung einer 1 m Lösung gegeben wäre.

Bei der völligen Symmetrie der H_2O_2 -Potentiale zu dem des O_2 ist die Ursache dieser Gegensätzlichkeit thermodynamisch nicht einzusehen. Zur Erklärung kommen nur Geschwindigkeitsphänomene in Betracht.

Während es bei den zuvor betrachteten vollständigen Gleichgewichtszuständen einerlei war, ob man den Wasserstoff und Sauerstoff als bei gewissem Druck oder als bei gewissem Potential wirkend bezeichnete, bleibt jetzt die Identität dieser beiden Ausdrucksweisen nur noch für den Wasserstoff bestehen, welcher ja ausschließlich in einer Form, dem einwertigen H-Atom, reagiert. Beim Sauerstoff muß man dagegen beachten, daß er in zwei Zuständen, dem zweiwertigen $-\text{O}_2-$ -Komplex und dem zweiwertigen O-Atom, Verbindungen eingeht. Welche Art von Sauerstoffverbindungen unter gegebenen Umständen gebildet oder zerstört werden können, hängt jetzt außer vom Potential von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten ab, mit denen die drei Sauerstoffformen, O_2 -Molekül, $-\text{O}_2-$ -Komplex und O-Atom, in einander übergehen. Nur völliger Aufschluß über diese Geschwindigkeiten kann die Chemie des H_2O_2 endgültig aufklären. Die nachstehenden drei Annahmen und ihre Folgerungen sollen einen Weg zeigen, wie diese durchaus notwendige weitere Klärung auf Grund bisher bekannter Erfahrungen etwa geschehen kann.

1. Der Übergang von gasförmigem O_2 in den zweiwertigen Komplex $-\text{O}_2-$ und umgekehrt unterliegt einem relativ geringen chemischen Widerstande.

(Diese Umwandlung erfolgt bei der den Reduktionsreaktionen des H_2O_2 zu Grunde liegenden Dissoziation $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$, welche man sich im Sinne dieser Betrachtung zerlegt denken muß, in a) $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H} + -\text{O}_2-$ und b) $-\text{O}_2- = \text{O}_2$).

2. Der sogen. chemische Widerstand bei den Umwandlungen zwischen $\text{—O}_2\text{—}$ -Komplex und O-Atomen ist durchweg gröfser als der von 1. (diese Umwandlung erfolgt bei der Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, welche den Oxydationsreaktionen des H_2O_2 vorangehen mufs).

3. Weit gröfser als diese beiden Widerstände ist der, welcher dem Gleichgewicht der direkten Dissoziation des O_2 -Moleküls: $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$ die Einstellung erschwert.

Zu beachten ist bei diesen Annahmen, dafs eine Reaktion, die in einer Richtung schnell verläuft, in der anderen bei entgegengesetzt gleicher, nicht zu grofser Entfernung vom Gleichgewicht unter sonst analogen Umständen gleiche Geschwindigkeit haben mufs. Katalysatoren beschleunigen eine Reaktion in beiden Richtungen gleich stark, da sie sonst das Gleichgewicht verschieben würden. Die Richtung einer Reaktion braucht deshalb zur Abschätzung des sogen. chemischen Widerstandes nicht wesentlich beachtet zu werden.

Im übrigen sollen die drei Annahmen nicht als ausnahmslos, sondern nur als ungefähre Regeln gelten. Katalysatoren können selbstverständlich die verschiedenen Reaktionen in verschiedener Weise beeinflussen und dadurch das Gesamtbild ändern, direkte Umkehrung der Verhältnisse wird aber kaum zu beobachten sein.

Dafs es sich nicht um ad hoc gemachte, ganz neue und willkürliche Hypothesen handelt, sondern nur um den kinetischen Ausdruck längst bekannter Erscheinungen, geht aus folgendem hervor:

Die Gegenüberstellung von 1 und 2 einerseits und 3 andererseits besagt nichts anderes als die grofse Trägheit des gasförmigen O_2 , welcher, wenn er überhaupt reagiert, nach ENGLER's Superoxydtheorie zunächst nur Verbindungen des Komplexes $\text{—O}_2\text{—}$ bildet. Ausserdem deckt sich mit der Annahme eines grofsen Widerstandes bei der Reaktion $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$ die auferordentliche Langsamkeit, mit der die von sonst schnell reagierenden hohen „ozoniden“ Oxydationsmitteln abgespaltenen aktiven O-Atome gasförmig zur Entwicklung gelangen. Der Vergleich von 1 mit 2 entspricht der Thatsache, dafs die Oxydationsreaktionen des H_2O_2 (bei denen $\text{—O}_2\text{—}$ in 2O übergeht) Neigung zu sehr trägem Verlauf zeigen, während die Reduktionsreaktionen (bei denen $\text{—O}_2\text{—}$ in O_2 übergeht) durchweg recht prompt erfolgen. Das in Annahme 1 und 2 zum Ausdruck gebrachte Verhältnis von Reaktionswiderständen ist sowohl für kathodische wie anodische Bildung des H_2O_2 besonders wichtig:

Man denke sich durch kathodische Polarisation bei z. B. -0.5 Volt (oder durch Autoxydation eines passenden Reduktionsmittels) eine

ca. 1 *m* H₂O₂-Lösung entstanden, welche auf gleiche Weise noch weiter vermehrt werden könne, dann erfolgt diese Weiterbildung von H₂O₂ mit einer Kraft von 0.8 — 0.5 = 0.3 Volt. Gleichzeitig wirkt aber die Kathode reduzierend auf das schon vorhandene H₂O₂ ein und zwar mit 1.4 — 0.5 = 0.9 Volt. Hiernach muß man allgemein sagen, daß die Bildung merklicher Mengen H₂O₂ an der Kathode mit erheblich geringerer Tendenz erfolgt, als die Zerstörung. Daß trotzdem in vielen Fällen eine Bildung beobachtet wird, liegt an den meist günstigen Geschwindigkeitsverhältnissen; denn das O₂-Molekül geht relativ schnell unter H₂O₂-Bildung in den Komplex —O₂— über, dieser aber langsam unter Bildung von H₂O in O-Atome, d. h. die Reaktion $2\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ erfolgt weit schneller als $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

An der Anode (oder durch ozonide Oxydationsmittel) kann man sich ebenfalls einen Augenblick eine ca. 1 *m* H₂O₂-Lösung entstanden denken, etwa beim Potential —1.7. Eine weitere Vermehrung des H₂O₂ durch anodische Polarisierung müßte also mit der Kraft 1.7 — 1.4 = 0.3 Volt geschehen. Nun herrscht aber gleichzeitig das Bestreben der aktiven O-Atome unter Verdrängung der —O₂—Komplexe, das H₂O₂ zu zerstören. Diese Zerstörung erfolgt mit der treibenden Kraft 1.7 — 0.8 = 0.9 Volt. Auch hier konstatiert man also eine weit größere Tendenz zur Zerstörung des H₂O₂ als zur Bildung. Und wenn man wieder bedenkt, daß der chemische Widerstand der Reaktion $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ in der Regel weit größer anzunehmen ist, als derjenige des Vorganges $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{O}_2$, so wird es plausibel, daß direkte Bildung von H₂O₂ an der Anode oder durch „ozonide“ Oxydationsmittel noch nie beobachtet wurde.

Würde man jetzt einen Katalysator haben, welcher das Verhältnis der beiden Reaktionswiderstände direkt umkehrte, so müßte man im Gegensatz zu früher H₂O₂ nicht mehr an der Kathode, sondern nur an der Anode bekommen. Eine Umkehrung der Reaktionswiderstände liegt in gewisser Weise vor bei der indirekten anodischen Bildung in sehr konzentrierter H₂SO₄. Diese beruht nach TRAUBE¹ darauf, daß Überschwefelsäure unter Austausch ihres —O₂—Komplexes gegen das zweiwertige O-Atom eines Moleküls H₂O nach der Gleichung

¹ l. c. S. 512.

H_2O_2 zu erzeugen vermag. Die anodische Bildung dieser „Sauerstoffmolekülverbindung“ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ihrerseits ist nur möglich, weil dieser Körper reduzierende Eigenschaften nur etwa in dem Maße besitzt, als er H_2O_2 abspaltet, d. h. im Vergleich zu den im H_2O_2 gebundenen $-\text{O}_2-$ -Komplexen scheint den in der Überschwefelsäure enthaltenen der Übergang in gasförmige O_2 -Moleküle sehr erschwert zu sein, während ihre Aufspaltung in O-Atome und demgemäß auch umgekehrt ihr Aufbau aus O-Atomen nicht wesentlich verzögert wird. Eine Zerstörung der Überschwefelsäure an der Anode erfolgt also nur mit der Geschwindigkeit, mit der sie in H_2SO_4 und H_2O_2 übergeht. Zur Erzielung merklicher Mengen dieses Körpers muß man demnach die Wirkung seines Zerfalls in H_2SO_4 und H_2O_2 möglichst eliminieren, d. h. seine Bildung möglichst beschleunigen, was durch Anwendung hoher H_2SO_4 -Konzentrationen und hoher Anodenpotentiale geschieht. (Für andere „antozonide“ Übersäuren dürfte analoges gelten.)

3. Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds.

Ein Körper, dessen Potential (in verdünnte saurer Lösung) höher liegt als -0.8 , wie z. B. HJ mit ca. -0.5 Volt, kann durch ca. 1 m H_2O_2 nur oxydiert werden. Liegt das Potential des reagierenden Körpers tiefer als -1.4 , wie z. B. -1.5 bei KMnO_4 , so kann nur Reduktion durch H_2O_2 stattfinden. Körper mit einem Potential zwischen -0.8 und -1.4 können sowohl reduziert als auch oxydiert werden. Sofern beides der Natur des Körpers nach überhaupt möglich ist, hängt es nur von Geschwindigkeitsphänomenen ab, welches von beiden oder ob beides gleichzeitig in merklichem Maße eintritt; hier spielen jedenfalls Katalysatoren eine sehr wesentliche Rolle.

Für die Bildung von neuen „Sauerstoffmolekülverbindungen“, speziell „antozonider“ Übersäuren, z. B. die der gelben Übertitansäure, und für das Verhalten des H_2O_2 diesen neuen Oxydationsmitteln gegenüber gelten natürlich dieselben Potentialgrenzen. Zu bemerken ist nur, daß die Bildung dieser Verbindungen meist weit schneller erfolgt, als die Reduktion dieser Körper durch H_2O_2 . Dies wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß (wie bei der H_2O_2 -Bildung aus Überschwefelsäure) zur Bildung einer „antozoniden“ Übersäure aus H_2O_2 nur ein Austausch des Komplexes $-\text{O}_2-$ gegen ein O-Atom erforderlich ist, zur Reduktion der Übersäure dagegen ihr O_2 -Komplex in O-Atome übergehen muß, um seinerseits wieder auf H_2O_2 ein-

zuwirken; letzteres ist deshalb neben antozoniden Übersäuren soweit diese nur langsam wirkende Oxydationsmittel sind ziemlich beständig. Die oxydierende Einwirkung eines Moleküls H_2O_2 auf ein anderes, die ja mit der treibenden Kraft $1.4 - 0.8 = 0.6$ Volt erfolgen kann, geht wegen der schon vielfach beobachteten Trägheit in den Oxydationswirkungen des H_2O_2 recht langsam vor sich; daher die relativ groÙe Haltbarkeit reiner H_2O_2 -Lösungen.¹

Für die Alkalisuperoxyde gilt natürlich das, was jetzt noch über H_2O_2 in alkalischer Lösung nachzufügen ist. In dieser sind, wie schon oben S. 33 angedeutet, die H_2O_2 -Potentiale wahrscheinlich -0.1 und -0.7 (d. h. um den Betrag der Säure-Alkalikette, ca. $+0.7$ Volt, verschoben). Ändern nun Körper wie z. B. Halogene ihr Potential nicht wesentlich mit dem Säuretiter, so kann der Fall eintreten, daß z. B. J' -Jonen, deren Potential gegen J_2 ca. -0.5 ist, in saurer Lösung nur zu J_2 oxydiert werden können, während in Alkalikarbonatlösung eine Reduktion von J_2 zu $2\text{J}'$ stattfindet.² Andererseits kann ein Körper sein Potential mit dem Säuretiter stärker ändern als um 0.7 Volt, wie z. B. PbO_2 ³ von ca. -1.7 in verdünnter H_2SO_4 auf ca. -0.5 in alkalischer Lösung; in saurer Lösung erfolgt demnach ausschließlich Reduktion durch H_2O_2 , während nach SCHÖNBEIN⁴ aus alkalischer oder neutraler Plumbosalz-lösung durch H_2O_2 merkliche Mengen PbO_2 ausgefällt werden.

¹ Der immerhin noch mit merklicher Geschwindigkeit erfolgende irreversible Zerfall des H_2O_2 kann nicht nach dem Schema $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ und $2\text{O} = \text{O}_2$ erfolgen, weil dies im Widerspruch zu der weit größeren Beständigkeit vieler erheblich kräftiger und schneller wirkender Oxydationsmittel (z. B. KMnO_4) stände. Man muß wie schon S. 31 geschehen den Zerfall auf die Zwitternatur des H_2O_2 zurückführen, indem die Reaktionen:

den allgemeinen Gleichgewichtszustand bei der H_2O_2 -Konzentration 10^{-10} anstreben.

² Nach älteren Litteraturangaben (LENSEN, *Journ. prakt. Chem.* 81, 276 oder GMELIN-KRAUT, 6. Aufl. I, S. 60), von deren Richtigkeit ich mich durch Handversuch überzeugte.

³ AMELUNG, Dissertation, Göttingen 1902, S. 9 u. 11. In verd. HNO_3 liegt nach einer Mitteilung von Herrn CONRAD, welcher Messungen hierüber im Göttinger Institut für physikalische Chemie ausführte und demnächst veröffentlichen wird, das PbO_2 -Potential bei -1.45 Volt.

⁴ Siehe auch GMELIN-KRAUT, 6. Aufl. I, S. 60.

4. Potential des Wasserstoffsuperoxyds.

Es ist eine wiederholt konstatierte Thatsache,¹ daß H_2O_2 in saurer Lösung, an einer platinirten Platinelektrode irreversibel zerfallend, dieser trotz lebhafter Sauerstoffentwicklung also trotz andauernder Umspülung mit O_2 von mindestens 1 Atmosphäre, ein Potential von nur ca. -0.8 aufzwingt. Auffällig ist die nahe Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Potential, welches dem maximalen H_2 -Druck (10^{-28} Atm.) einer sauren H_2O_2 -Lösung entspricht. Es war schon oben betont, daß, wenn man sich einen Augenblick alle anderen Beziehungen zwischen H_2 , O_2 und H_2O_2 fortdenkt, die Beziehung

ein neues Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Sauerstoff darstellt, nach welchem zu O_2 von 1 Atm. jetzt nicht mehr H_2 von 10^{-28} Atm. mit dem Potential -1.08 , sondern von 10^{-28} Atm. mit -0.8 Volt gehört. Auch das O_2 -Potential selbst ist, wenn man zwischen H_2 und O_2 ausschließlich obige Beziehung gelten läßt und H_2O als indifferentes Lösungsmittel ansieht nicht mehr -1.08 , sondern -0.8 , wie aus folgendem ersichtlich:

Man muß bedenken, daß H_2O_2 eine, wenn auch sehr schwache Säure ist und neben anderen jedenfalls O''_2 -Ionen in Lösung besitzt, eine Ionenart, welche schon FREDENHAGEN² zur Grundlage seiner Betrachtungen über H_2O_2 gewählt hat. Genau so, wie man sonst der mit O_2 von 1 Atm. beladenen Elektrode eine nur von der Temperatur abhängige Lösungstension bezüglich der O' -Ionen zuschreibt, muß man ganz analoges auch für die O''_2 -Ionen annehmen; und durch Vermittelung dieser besitzt der gasförmige O_2 gegen die H_2O_2 -Lösung das Potential -0.8 . Denn da man eine Lösungstension der O''_2 -Ionen auch dann noch zu fordern hat, wenn man die Fiktion von der ausschließlichen Gültigkeit der Beziehung $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$ fallen läßt, so muß an einer mit O_2 von 1 Atm. beladenen Elektrode in verdünnt saurer Lösung nicht nur bezüglich der O' -, sondern auch der O''_2 -Ionen die Potentialdifferenz -1.08 herrschen nach den Formeln

$$\pi_1 = \frac{-RT}{4} \ln \frac{C'_{\text{O}_2}}{[\text{O}']^2}$$

und

$$\pi_2 = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C''_{\text{O}_2}}{[\text{O}''_2]},$$

¹ IHLE, *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 119; HABER, *Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 442.

² *Z. anorg. Chem.* **29**, 453.

wo C'_{O_2} die Lösungstension des Sauerstoffs bezüglich der O'' und C''_{O_2} bezüglich der O''_2 -Ionen bedeutet. In einer solchen Lösung hat man die H_2O_2 -Konzentration 10^{-10} . Da nun bei konstant erhaltenem Säuretitel der Grad der Dissoziation $H_2O_2 \rightleftharpoons 2H^+ + O''_2$ sich mit der Konzentration des H_2O_2 praktisch nicht ändert, so ist die Konzentration der O''_2 -Ionen derjenigen des H_2O_2 proportional und steigt, wenn es sich jetzt um eine $1\ m$ H_2O_2 -Lösung handelt, um 10 Zehnerpotenzen. Damit geht π_2 von -1.08 in -0.8 über.

Praktisch läßt sich natürlich obige Fiktion nicht aufrecht erhalten; denn der gasförmige Sauerstoff, welcher sich auf dem in H_2O_2 -Lösung eintauchenden Platin befindet, spaltet auch O-Atome ab und strebt, indem er diese zur H_2O -Bildung als O'' -Ionen in Lösung sendet, ein Potential von mindestens -1.08 an. Außerdem dissoziiert H_2O_2 in $H_2O + O$, und sucht durch Beladung der Elektrode mit O-Atomen sogar das Potential -1.4 auszubilden. Dafs man trotzdem nahezu -0.8 Volt mißt, rührt her von der Fähigkeit der O-Atome, mit dem Wasserstoff von 10^{-28} Atm. unter Wasserbildung zu reagieren; hierbei werden infolge der ausführlich behandelten Geschwindigkeitsphänomene die verbrauchten O-Atome nur sehr langsam, die O_2 -Moleküle dagegen und proportional hierzu der freie Wasserstoff fast momentan nachgeliefert. Die O'' -Ionen kommen somit nur zu geringem, die $-O''_2-$ und H^+ -Ionen dagegen zu maßgebenden Einfluß auf die Potentialbildung.¹

Neben dieser Erklärung der Potentialbildung spielt eine vielleicht noch wichtigere Rolle der Umstand, dafs Wasserstoff vom Platin weit lebhafter absorbiert wird als Sauerstoff. So ist es plausibel, dafs auf der Elektrode immer annähernd der maximale H_2 -

¹ Nach den hier entwickelten Anschauungen müßten von den auf S. 31 Fußnote 2, aufgestellten Gleichungen 1, 2, 3 die erste und jedenfalls auch die dritte sehr schnell im Vergleich zu 2, verlaufende Reaktionen darstellen, d. h. auf die zu messende Geschwindigkeit, des H_2O_2 -Zerfalls ist allein 2, von Einfluß, die Reaktion $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ müßte monomolekular sein, was sich thatsächlich mit Versuchen BREDIG's (*Zeitschr. phys. Chem.* **31**, 292) deckt. Allerdings dürfte es sich, worauf mich Herr Prof. NERNST aufmerksam machte, bei der hier untersuchten katalytischen Zersetzung des H_2O_2 durch Platinsol um eine Reaktion im heterogenen System handeln, und wenn man annimmt, dafs H_2O_2 an den Pt-Teilchen mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit zerfällt, so schreitet die Reaktion nur mit derjenigen Geschwindigkeit fort, mit der neues H_2O_2 an die Pt-Teilchen nachdiffundiert. Das Diffusionsgefälle, und daher auch die Geschwindigkeit müssen aber unter der gemachten Annahme der H_2O_2 -Konzentration der Lösung direkt proportional sein.

Druck von 10^{-28} Atm. herrscht, während die Menge der (O'' -Ionen bildenden) O-Atome nie wesentlich über die mit Wasserstoff von 10^{-28} Atm. bestehende Gleichgewichtskonzentration hinauskommt.

In alkalischer Lösung hat IHLE¹ ca. -0.1 Volt als Potential des H_2O_2 gemessen, also einen um $+0.7$ Volt parallel dem Sauerstoffpotential verschobenen Wert. Es dürfte für dessen Ausbildung alles analog sein wie in saurer Lösung; allerdings muß man dazu annehmen, daß die Konzentration der O''_2 -Ionen um 28 Zehnerpotenzen zu wachsen vermag, da es sich ja aber um die Dissoziation der außerordentlich schwachen zweibasischen Säure H_2O_2 handelt, so steht dieser Annahme kaum ein Hindernis entgegen. -0.1 Volt ist dann das ungefähre Maß für die Energie, mit welcher H_2O_2 in alkalischer Lösung Reduktionen auszuüben vermag. Nimmt man das Sauerstoffpotential in alkalischer Lösung zu -0.4 an, so findet man das Oxydationspotential des H_2O_2 aus der weiter oben erwähnten Symmetrie bei -0.7 liegend.

Von besonderem Interesse ist die Rolle, welche bei den Betrachtungen dieses Kapitels die O''_2 -Ionen spielten. Wenn nämlich gasförmiger O_2 gegen diese Ionen ein wohldefiniertes Potential besitzt, welches identisch ist mit dem Potential des Gleichgewichtes $H_2O_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$, so muß es möglich sein, dieses bislang erst oberflächlich zu -0.8 bestimmte Potential als Abscheidungspunkt der O''_2 -Ionen mit Hilfe der Methode der Zersetzungsspannungen exakt zu ermitteln.

Resultate.

1. Es wurde konstatiert, daß eine mit Sauerstoff beladene Platinelektrode auf Bildung und noch mehr Zerstörung des H_2O_2 eine weit größere katalytische Wirkung ausübt, als eine sauerstofffreie Elektrode. Entfernt man daher den Sauerstoff allmählich durch kathodische Polarisierung, so nimmt ebenso allmählich die katalytische Kraft des Platins ab.

2. An derartig durch kathodische Polarisierung vorbereitetem Platin war es leicht, kathodische H_2O_2 -Bildung in quantitativer Stromausbeute zu erzielen, und zwar wurden die Elektrolysen durchgeführt vom Potential 0 bis -0.77 (gemessen gegen die H_2 -Elektrode = 0).

3. Zwischen -0.77 und -1.08 dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen, nur wird die höchst erreichbare H_2O_2 -Konzentration immer

¹ Zeitschr. phys. Chem. 22, 119.

kleiner und ist bei Sauerstoffpotential selbst nicht mehr nachweisbar. (Der von WILSMORE in dem Elektrolyten einer Sauerstoffelektrode beobachtete oxydierende Körper wurde wieder aufgefunden, er ist nicht Wasserstoffsuperoxyd.)

4. Auf jeden Fall hat man Grund, eine intermediär vollständige H_2O_2 -Bildung in dem ganzen Potentialgebiet 0 bis -1.08 anzunehmen, d. h. eine wenn zunächst auch noch so geringe H_2O_2 -Bildung kann erfolgen, sobald der Wasserstoff den neben O_2 von 1 Atm. und H_2O bestehenden Gleichgewichtsdruck überschritten hat.

5. Bei der Knallgaskatalyse durch Platin waren als Zeichen intermediärer H_2O_2 -Bildung unter geeigneten Versuchsbedingungen Spuren von H_2O_2 nachzuweisen. Im Gegensatz zum Sauerstoff verhält sich also der Wasserstoff als Gas genau so wie im Augenblick des elektrolitischen Entstehens.

6. Auf Grund von 4, sowie auf Grund einer von HABER ausgeführten ungefähren Messung der Oxydationsenergie des H_2O_2 konnte eine vollständige Behandlung der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen H_2 und O_2 unter Berücksichtigung der beiden uns bekannten Verbindungen dieser Komponenten durchgeführt werden. In Übereinstimmung mit LUTHER und HABER ergaben sich hierbei für H_2O_2 zwei charakteristische Potentiale: -0.8 und -1.4 .

7. Die Kenntnis der Gleichgewichtsbeziehungen allein reicht jedoch nicht aus, um das chemische wie elektrochemische Verhalten des H_2O_2 vollständig aufzuklären, es kommen noch Geschwindigkeitsphänomene in Betracht. Unter Berücksichtigung derselben wurde eine Deutung gegeben für die Unmöglichkeit anodischer H_2O_2 -Bildung und für die Verhältnisse, welche bei der direkten Potentialmessung einer H_2O_2 -Lösung zu beobachten sind.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Professor NERNST und Herrn Professor COEHN. Ich möchte nicht verfehlen, ihnen hierfür, wie für das unermüdliche Interesse, welches sie der Arbeit im weiteren Verlaufe entgegenbrachten, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenso fühle ich mich den Herren Professor ROTHMUND und Dr. BOSE für die rege Anteilnahme an meinen Untersuchungen zu größtem Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, November 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Novemer 1902.