Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium;

von

C. Paal und Wilhelm Hartmann.

(Aus dem pharmaceutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Erlangen.)

Daß sich der von metallischem Palladium absorbierte Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbindet, ist seit langer Zeit bekannt. Auch das nach dem Verfahren von Paal und Amberger und Paal und Gerum dargestellte feste und flüssige Sol des Palladiumwasserstoffs¹⁾ zerfällt unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs in Palladiumsol und Wasser. Im Anschlusse an die a. a. O. veröffentlichten Mitteilungen über die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen²⁾ berichten wir nachstehend über das Verhalten des Paal-Ambergerschen, kolloidalen Palladiums gegen Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff.

Für unsere Versuche dienten drei, unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium³⁾ als Schutzkolloid dargestellte Präparate von kolloidalem Palladium⁴⁾, welche in trockenem Zustande 68,22 % (I), 67,36 % (II) und 67,0 % Pd (III) enthielten. Sie wurden in Form der flüssigen Hydrosole verwendet.

Den ersten Versuch führten wir in einer Gasbürette, alle folgenden in dem von Paal und Gerum a. a. O. beschriebenen, mit einer Gasbürette verbundenen „Schüttelrohr“⁵⁾ aus, welches durch eine Hegershoffsche Schüttelvorrichtung in schaukelnde Bewegung versetzt werden konnte. Als Sperrflüssigkeit in den Gasbüretten diente Quecksilber.

¹⁾ Ber. 38, 1402 (1905); 41, 805 (1908).

²⁾ Ber. 38, 1406, 2414 (1905); 40, 2209 (1907); 41, 2273, 2282 (1908); 42, 1541, 1553, 2239 (1909).

³⁾ Ber. 35, 2195 (1902).

⁴⁾ Ber. 37, 132 (1904).

⁵⁾ Ber. 41, 813 (1908).

Die Menge des unter dem Einfluß des Palladiumhydrosols durch Vereinigung von je zwei Raumteilen Wasserstoff mit je 1 Raumteil Sauerstoff gebildeten Wassers in den einzelnen Zeitabschnitten ergab sich, da wir bei Zimmertemperatur arbeiteten und daher das entstandene Wasser flüssig war, aus den an den Gasbüretten abgelesenen Volumabnahmen. Das Knallgas stellten wir uns durch Mischen von gereinigtem, aus Zink und Schwefelsäure entwickeltem Wasserstoff und käuflichem Sauerstoff dar. Wir verwendeten in den ersten fünf Versuchen die Gase im Verhältnis von 2 Vol. H_2 :1 Vol. O_2 , doch wurden sie nicht im ganz genauen Verhältnis 2:1 gemischt, sondern nur annähernd, so daß, wie die Analyse der nach Abschluß der Versuche hinterbleibenden Gasreste ergab, das eine oder andere Gas in geringem Überschuß vorhanden war.

Hierbei zeigte sich, daß bei Anwesenheit von überschüssigem Wasserstoff die Wasserbildung viel rascher verläuft, wie bei normalem Knallgas, oder wenn Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist.

Der käufliche Sauerstoff enthielt der Analyse zufolge 96,5 Vol: $\%$ O und 3,5 Vol: $\%$ N.

I. Versuch. Aus 2 Gasbüretten, deren eine Wasserstoff, die andere Sauerstoff enthielt, ließen wir in die mit Quecksilber gefüllte Versuchsbürette 40 ccm des ersteren und 20 ccm des letzteren Gases bei 17° und 733 mm Druck eintreten. Dann wurde unter Vermeidung des Luftzutritts eine Lösung von 0,088 g kolloidalem Palladium I (= 0,06 g Pd) in 10 ccm Wasser, die vor der Verwendung 3 Tage im verschlossenen Proberöhrchen gestanden hatte, eingesaugt. Hierauf wurde die Bürette annähernd horizontal gelegt und von Zeit zu Zeit die Volumabnahme abgelesen. Die Katalyse nahm folgenden Verlauf:

Zeit in Minuten:	1	2	4	7	14	15,5	18,5
Katalysiertes Knallgas in ccm:	0,8	1,3	1,6	4	5,8	6,8	7,6
Zeit in Minuten:	23,5	30	35	40	58	68	
Katalysiertes Knallgas in ccm:	8,5	11,6	12,8	13,7	15	15,8	

Von der 2. bis zur 15. und von der 25. bis zur 68. Minute wurde die liegende Bürette mit der Hand geschüttelt. Dann blieb sie über Nacht in Ruhe. Am anderen Tag waren 45,3 ccm

Knallgas (13° , 743 mm) in Wasser übergeführt worden. Es wurde dann noch während $2\frac{3}{4}$ Stunden zeitweilig geschüttelt, aber nur noch eine Volumabnahme um 0,8 ccm erzielt. Der in der Bürette noch vorhandene Gasrest von 14 ccm wurde analysiert. Er bestand aus 3,8 ccm O, 8,8 ccm H und 1,4 ccm N.

In 20 ccm des käuflichen Sauerstoffs sind 0,7 ccm N enthalten, der Rest von 0,7 ccm N mußte also neben 0,175 ccm O als Luft teils im Wasserstoff, teils an den Wänden der Gasbürette adsorbiert enthalten gewesen sein. Gegenüber dem im Gasrest noch vorhandenen Sauerstoff befand sich der Wasserstoff in geringem Überschuß (+ 1,2 ccm).

Für die folgenden Versuche wurde das Knallgas jedesmal frisch gemischt, und zwar in einem kleinen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Gasometer durch Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff im Vol.-Verhältnis 2:1, wobei die Volumina der eintretenden Gase an dem ausfließenden Wasser gemessen wurden. Wie schon eingangs erwähnt und wie auch die Analysen der nach den Versuchen verbleibenden Gasreste ergaben (s. Versuch IV und V), wird durch dieses primitive Verfahren das genaue Mischungsverhältnis 2:1 nicht erreicht.

II. Dieser und alle folgenden Versuche wurden in dem mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohr ausgeführt. Es wurde vorher mit ausgekochtem Wasser gefüllt, dann das Wasser durch Knallgas verdrängt und das Gasgemisch einige Zeit lang durchgeleitet, hierauf die beiden Hähne der Schüttelröhre geschlossen und diese mit der ebenfalls Knallgas enthaltenden Gasbürette unter Vermeidung von Luftzutritt verbunden. In der Bürette diente als Sperrflüssigkeit Quecksilber. Wir ließen dann eine Lösung von 0,0733 g kolloidalem Palladium I (= 0,05 g Pd) in 10 ccm Wasser in das Schüttelrohr einsaugen, worauf auch sofort die Wasserbildung begann. Die Menge des katalysierten Knallgases wurde von Zeit zu Zeit aus der Volumabnahme in der Gasbürette ermittelt.

Zeit in Minuten:	2	3	5	7	10	15	17	23
Katal.Knallgas in ccm:	1,4	2,8	4,2	5,6	7,2	9	10,2	11,2
Zeit in Minuten:	27	32	38	43	48	51	65	
Katal.Knallgas in ccm:	15,6	19	21	23,1	25,2	29,3	35,4	(17° , 742 mm)

Während dieser Zeit wurde fortwährend geschüttelt. Dann blieb der Apparat über Nacht in Ruhe. Am anderen Tag

waren im Verlauf von im ganzen 17 Stunden 94,2 ccm Knallgas in Wasser übergeführt worden.

III. Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt. Als Katalysator dienten 0,0733 g kolloidales Palladium I (= 0,05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst.

Zeit in Minuten:	2	5	6	9	14	17	22	32
Katal. Knallgas in ccm:	0,8	3,8	4,6	6,2	8,8	12,2	16,8	27,2
Zeit in Minuten:	42	53	63	72	82	93	102	112
Katal. Knallgas in ccm:	38	46,6	55,2	64	66,1	67,9	69	70,3

(15°, 742 mm).

Bis zur 72. Minute wurde geschüttelt, dann blieb der Apparat in Ruhe, worauf, wie zu erwarten, die Wasserbildung sich beträchtlich verlangsamte.

IV. Bei diesem Versuch kam das kolloidale Palladiumpräparat II zur Anwendung, und zwar 0,0746 g (= 0,05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst.

Zeit in Minuten:	1	4	5	6	8	11	14	17
Katal. Knallgas in ccm:	0,6	2,8	3,4	3,6	6,2	7,2	8,2	9,3
Zeit in Minuten:	20	23	26	29	32	35	38	41
Katal. Knallgas in ccm:	10,3	11,2	12,1	13	13,9	14,7	15,6	16,4
Zeit in Minuten:	43	46	49	52	55	58	61	67
Katal. Knallgas in ccm:	17	17,8	18,6	19,2	19,9	20,7	21,4	23,4
Zeit in Minuten:	73	75	77	79	81	83	86	89
Katal. Knallgas in ccm:	24,2	25,6	26,6	28,2	29,2	30,4	33,4	35,9
Zeit in Minuten:	92	95	98					
Katal. Knallgas in ccm:	38	40,4	41,7	(12°, 741 mm).				

Von der 2. bis 4. und von der 6. bis 8. Minute wurde geschüttelt, dann blieb der Apparat bis zur 73. Minute in Ruhe, worauf von da ab bis zur 95. Minute wieder geschüttelt wurde. Über Nacht stand der Apparat unbewegt. Während dieser Zeit war im abgeschlossenen Schüttelrohr die Katalyse weitergegangen und daher am anderen Morgen starker, negativer Druck vorhanden. Als der eine Hahn des Schüttelrohrs unter Wasser geöffnet wurde, drang dieses sofort ein. Der noch vorhandene Gasrest betrug 36 ccm. Er bestand aus 17,9 ccm O, 11,2 ccm H und 7,9 ccm N. Die Katalyse war somit noch nicht ganz zu Ende. Das Gas enthielt gegenüber dem noch unverbrauchten Wasserstoff einen Überschuß von Sauer-

stoff der, wenn aller Wasserstoff oxydiert worden wäre, noch 12,3 ccm betragen hätte.

V. Bei diesem Versuch gelangte wie bei Nr. IV das kolloidale Palladiumpräparat III, jedoch in doppelter Menge, 0,1492 g (= 0,1 g Pd), in 10,7 ccm Wasser zur Verwendung.

Die Wasserbildung verlief mit ganz ungewöhnlicher Geschwindigkeit.

Zeit in Minuten:	6	7	10	12	15	17	23
Katal. Knallgas in ccm:	25,8	27,4	34,8	42,2	50,6	61,2	79,4
Zeit in Minuten:	29	32	34	37	39	42	
Katal. Knallgas in ccm:	97,8	109	121,6	136,2	143,8	158,4	(17°, 739 mm)

Von der 3. Minute ab wurde geschüttelt. Nach der 23. Minute war der Inhalt der Gasbürette verbraucht. Sie wurde rasch von neuem gefüllt und wieder mit dem Schüttelrohr verbunden, in welchem inzwischen die Katalyse auch in der Ruhe weiter fortgeschritten war. Nach der 42. Minute war auch die 2. Füllung der Gasbürette zu Ende. Nach neuer Füllung mit Knallgas verbanden wir sie wieder mit dem Schüttelrohr und ließen nun die Wasserbildung sich im Ruhezustande vollziehen.

Wie die folgenden Ablesungen an der Bürette zeigen, ging die Katalyse auch in Ruhe mit unverminderter Schnelligkeit vor sich:

V, a. Zeit in Minuten:	2	3,5	5	7	10
Katal. Knallgas in ccm:	12,8	19	24,8	31	41,4 (17° 739 mm)

Nach Verlauf dieser Zeit wurde das geschlossene Schüttelrohr noch $1\frac{1}{2}$ Tage lang stehen gelassen und hierauf unter Wasser geöffnet. Der noch vorhandene Gasrest betrug nur 28,6 ccm. Der Analyse zufolge bestand er aus 28 ccm Wasserstoff und 0,6 ccm Stickstoff. Es war somit der Sauerstoff vollständig verbraucht worden. Das für den Versuch verwendete Knallgas enthielt somit Wasserstoff in geringem Überschuß.

In der umstehenden Abbildung (Figur 1) ist der Verlauf der Knallgaskatalyse bei den vorstehend beschriebenen 5 Versuchen durch Kurven dargestellt.

Die Versuche I, II und III, bei denen das Palladiumpräparat I (68,22 % Pd) zur Anwendung gelangte, zeigen

hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit sehr beträchtliche Unterschiede. Am langsamsten verlief die Wasserbildung bei Versuch I in der Gasbürette. Bemerkenswert ist der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit in Versuch II und III, bei denen gleiche Mengen desselben Palladiumpräparats I einwirkten und das Schüttelrohr sich ständig in Bewegung befand. Man hätte also erwarten dürfen, daß die Katalyse in beiden Versuchen gleich schnell verlaufen würde. Tatsächlich ging aber die Wasserbildung beim dritten Versuch im Vergleich zum zweiten im Verhältnis von 3:2 bis 5,5:3 vor sich.

Figur 1.

In der Kurve III zeigt sich ferner deutlich der Einfluß des Schüttelns auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach der 72. Minute befand sich der Apparat in Ruhe. Dem entspricht eine bedeutende Verlangsamung der Wasserbildung, welche Verzögerung durch die sich verflachende Kurve von der 72. bis 93. Minute angezeigt wird.

Besonders auffallend ist der Unterschied im Verlauf der Knallgas-Katalyse in den Versuchen IV und V, bei denen das Palladiumpräparat III (67,0 % Pd) benützt wurde.

In Versuch IV blieb der Apparat bis zur 73. Minute in Ruhe, mit Ausnahme der Zeit zwischen der 1. bis 4. und 6. bis

8. Minute, wo geschüttelt wurde und Beschleunigung der Katalyse stattfand, die sich jedesmal durch steileren Anstieg der Kurve zu erkennen gibt. Regelmäßig trat dann der steilere Anstieg auf nach der 73. bis zur 95. Minute, innerhalb welcher Zeit das Schüttelrohr bewegt wurde. Außergewöhnlich rasch verlief die Wasserbildung in Versuch V und seiner unmittelbaren Fortsetzung V a, bei welchem die doppelte Menge des Palladiumpräparats I wie in Versuch IV zur Wirkung gelangte.

In der Figur 1 ist der Verlauf der Katalyse durch die Kurven V und V a veranschaulicht. Letztere Kurve bildet die Fortsetzung der ersteren, sie wurde in der Abbildung nur der Raumersparnis halber im Ordinaten-Schnittpunkt angesetzt. Beide Kurven verlaufen fast parallel, und obwohl im Gegensatz zu V in V a nicht geschüttelt wurde, zeigt letztere Kurve einen noch etwas steileren Anstieg. Der außerordentliche Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten während der ersten 10 Minuten zwischen V bzw. V a einerseits und IV andererseits läßt sich nicht allein durch die verschiedenen Mengen des Katalysators, in IV 0,05 g Pd, in V und V a 0,1 g Pd, erklären, denn die Reaktionsgeschwindigkeit in Versuch V ist, auf die ersten 10 Minuten bezogen, fünfmal größer wie bei Versuch IV und in V a sechsmal so groß. Wir kamen daher auf die Vermutung, daß ein Unterschied im Mischungsverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff die Ursache der so sehr verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten sein könnte. In Versuch IV war, wie die Analyse des Gasrestes ergeben hatte, der Sauerstoff, in Versuch V dagegen der Wasserstoff in geringem Überschuß vorhanden.

Die nachfolgenden, zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche bestätigten unsere Vermutung.

VI. Versuch mit Sauerstoffüberschuß. Um die Wirkung eines stetig zunehmenden Sauerstoffüberschusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Knallgaskatalyse kennen zu lernen, wurden Schüttelrohr und Gasbürette mit einer aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff bestehenden Knallgasmischung gefüllt. Die Mischung der beiden Gase geschah

in der bei Versuch II angegebenen Art. Hierauf wurde eine Lösung von 0,149 g des kolloidalen Palladiumpräparats II mit 67,36 % Pd (= 0,1 g Pd) in 14 ccm Wasser in das Schüttelrohr eingesaugt und der Verlauf der Katalyse des normalen Knallgases bestimmt:

Zeit in Minuten:	6	11	16	21	26	31	36	41	46
Katalys. Knallgas in ccm:	3	6,4	10,6	13,4	15,2	18,4	20,2	23	25,4
	(11°, 738 mm).								

Während des Versuchs war fortwährend geschüttelt worden. Hierauf wurde sofort an Stelle der mit Knallgas gefüllten Gasbürette eine solche mit Sauerstoff an das Schüttelrohr angeschlossen und weiter geschüttelt. Die Ablesungen an der Bürette ergaben folgendes Resultat:

Zeit in Minuten:	5	10	13	18	23	28	38
Katalys. Knallgas in ccm:	1,2	2,8	6	9,2	12,8	16,7	20,1
Vol.-Verhältnis von O:H	1:2					1,35:2	
Zeit in Minuten:	48	58	68	78	83		
Katalys. Knallgas in ccm:	25,4	30	33	36	37,2	(11°, 738 mm)	
Vol.-Verhältnis von O:H		1,7:2			1,9:2		

Aus der Volumabnahme in der Sauerstoff-Bürette ergab sich die Menge des in das Schüttelrohr eintretenden Sauerstoffs, und daraus ließ sich, da der Rauminhalt der Schüttelröhre (175 ccm) und das Volumen der kolloidalen Pd-Lösung (14 ccm) bekannt waren, das jeweilige Volumverhältnis von O:H berechnen. Die Volumabnahme in der Gasbürette entspricht zugleich der in den einzelnen Zeitabschnitten in Wasser verwandelten Knallgasmenge. Ein Diffundieren des Wasserstoffs in die Sauerstoffbürette kam nicht in Betracht, da nur während der Ablesung die Kommunikation zwischen Schüttelrohr und Gasbürette durch Öffnen des einen Hahns der Schüttelröhre und der Hähne der Gasbürette hergestellt, dann aber sofort die Hähne wieder zuge dreht wurden.

In der obigen Zusammenstellung der Ablesungen ist das Mischungsverhältnis der beiden Gase nach der 28., 58. und 83. Minute angeführt. Ein auffallender Einfluß des zunehmenden Sauerstoffgehalts in der Knallgas Mischung auf den Verlauf der Katalyse im Vergleich zu der des normalen Knallgases ist nicht wahrzunehmen (siehe auch Abbildung 2, VI und VIa).

Nach der 83. Minute wurde der Apparat über Nacht in Ruhe gesetzt. Am anderen Tag waren weitere 41,6 ccm Knallgas in Wasser verwandelt worden, die durch ebensoviel Sauerstoff ersetzt wurden. Nach weiteren 24 Stunden der Ruhe gingen noch 23,6 ccm Knallgas in Wasser über, an deren Stelle das gleiche Volumen Sauerstoff trat, so daß im ganzen 102 ccm Knallgas im Schüttelrohr verschwanden und durch Sauerstoff ersetzt worden waren. Von dem ursprünglichen normalen Knallgas waren nur mehr 58,6 ccm vorhanden. Das Verhältnis von O:H war nun 6,2:2.

Figur 2.

Wir setzten wieder den Schüttelapparat in Bewegung. Die Katalyse verlief äußerst langsam. Nach 15 Minuten waren 0,6 ccm und nach 45 Minuten 1,9 ccm Knallgas verschwunden (VI, b, siehe auch Abbildung 2). Sauerstoff im Verhältnis von 6 Vol. zu 2 Vol. H verlangsamt also die Bildung von Wasser aus Knallgas unter dem Einfluß des kolloidalen Palladiums in hohem Maße, und zwar im Vergleich zur Geschwindigkeit der Wasserbildung aus normalem Knallgas unter sonst gleichen Versuchsbedingungen um das ungefähr zwölffache.

VII. Der Versuch mit Wasserstoffüberschuß wurde wie der vorstehende in demselben Schüttelrohr und mit der im Versuch VI verwendeten Palladiumlösung, jedoch mit für den Versuch frisch bereiteter Knallgasmischung (2:1) ausgeführt. Nachdem der Gang der Katalyse am normalen Knallgas festgestellt worden war, wurde statt der mit Knallgas

gefüllten Gasbürette eine Wasserstoff enthaltende mit dem Schüttelrohr verbunden, in welchem sich normales Knallgas befand.

Nach Beendigung des Versuchs VI, b (s. oben) war die Palladiumlösung aus dem Schüttelrohr entfernt und, um Verlust zu vermeiden, mit wenig Wasser nachgespült worden. Das flüssige Sol erfuhr dadurch eine geringe Volumvermehrung, von 19 ccm auf 16,4 ccm. Nachdem Schüttelrohr und Gasbürette neuerdings mit Knallgas gefüllt und miteinander verbunden waren, ließen wir das Palladiumsol in das Schüttelrohr einsaugen.

Zeit in Minuten: 4 6 9 15 25 30 40

Katalys. Knallgas in ccm: 1 2 3,8 6,8 11,2 13 20 (14,5°, 731 mm)

Während des Versuchs wurde geschüttelt.

Die Katalyse verlief fast ganz wie die des Versuchs VI mit normalem Knallgas (s. Abbild. 2 VI und Abbild. 3, VII).

Nach Ablauf von 40 Minuten (s. o.) verbanden wir sofort das Schüttelrohr mit einer Wasserstoff enthaltenden Gasbürette und setzten das Schütteln fort.

VII, a u. b. Zeit in Min.:	1	2	4	9	14	19	24	29
Katalys. Knallgas in ccm:	2,2	2,8	4,6	8,2	12,2	17,8	23,4	28,2
Vol.-Verhältnis von H:O:	2:1			2,16:1				2,65:1

VII, a u. b. Zeit in Min.:	34	39	44	46	49	51	52	53
Katalys. Knallgas in ccm:	42,2	56	81,4	92,2	104,2	123,8	126,8	130,5
Vol.-Verhältnis von H:O:		3,64:1		6,18:1		12,76:1		15,95:1

Zwischen der 44. und 46. Minute setzten wir eine neue, mit Wasserstoff gefüllte Gasbürette an, da der Inhalt der ersten fast verbraucht war. Nach der 53. Minute wurde mit dem Schütteln aufgehört. 3 Stunden später nahmen wir noch eine Ablesung vor, die eine weitere Volumabnahme um 17,7 ccm ergab, so daß im ganzen 148,2 ccm Knallgas (unkorrig.) in Wasser verwandelt und ebensoviel ccm Wasserstoff in das Schüttelrohr eingetreten waren. Am Schlusse des Versuchs war daher das Verhältnis von H:O = 45:1. Aus obiger Tabelle, noch deutlicher aus der umstehenden Darstellung des Verlaufs der Katalyse (Abbildung 3) ergibt sich die enorme Reaktionsbeschleunigung, welche die Wasserbildung unter der Wirkung des Palladiumsols mit zunehmendem Wasserstoffgehalt des Gasgemisches erfährt. In

der Abbildung 3 zeigt die Kurve VII den Verlauf der Katalyse des normalen Knallgases. Sie ist, wie zu erwarten war, von der des vorhergehenden Versuchs (Abbildung 2, VI) nur wenig abweichend. Kurve VII a und b (Abbildung 3) veranschaulichen den Vorgang der Wasserbildung bei stetig zunehmendem Wasserstoffgehalt des Knallgasgemisches. Die Kurve VII b bildet die unmittelbare Fortsetzung der Kurve VII a, und zwar in der Zeit von der 46. bis zur 53. Minute (s. o. die Tabelle). Erstere wurde nur der Raumersparnis wegen von der Kurve VII a getrennt im Ordinaten-Schnittpunkt angesetzt. — Die Reaktionsbeschleunigung zeigt sich sofort nach Beginn des Versuchs (VII, a), so daß sich also schon ein kleiner Überschuß von Wasserstoff wirksam erweist. Diese Tatsache liefert auch die Erklärung für den verschiedenen Verlauf der anscheinend unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche II und III und IV und V (Abbildg. 1). Wie die Analysen der Gasreste von den Versuchen IV und V ergeben hatten, war in ersterem Falle ein kleiner Überschuß von Sauerstoff, in letzterem ein solcher von Wasserstoff vorhanden,

Figur 3.

daher der enorm rasche Verlauf der Wasserbildung in Versuch V. Dieselbe Erklärung läßt sich nun auch für die in den Versuchen II und III auftretenden verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten geben. Obwohl die Gasreste von beiden Versuchen nicht analysiert wurden, kann man auf Grund der Versuche VI, VII und IV, V sagen, daß in Versuch II das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff entweder genau wie 2:1, oder daß letzteres Gas in geringem Überschuß vorhanden gewesen sein wird, während bei Versuch III das

Gasgemisch ein wenig mehr als 2 Volumina Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff enthalten haben wird.

Wie aus der Kurve VII a und b ersichtlich ist, steigert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wasserstoffgehalt bis zu einer oberen Grenze, um dann bei sehr weit gehender Verdünnung wieder abzunehmen. Aus der Betrachtung der Kurvenstücke VII a und b ergibt sich, daß die Wassersynthese eine starke Beschleunigung erfährt, wenn das Verhältnis $H:O = 2,65:1$ erreicht ist, sich mit zunehmendem Wasserstoffgehalt noch weiter steigert und zwischen den Werten $3,64:1$ und $12,76:1$ ihren Höhepunkt erreicht. Von da ab beginnt, wenn auch anfangs kaum merklich, eine Verlangsamung des Prozesses als Folge der weitgehenden Verdünnung des Sauerstoffs im Gasgemisch und seiner, dem niedrigen Partialdruck entsprechend stark verminderten Löslichkeit im wäßrigen Palladiumsol.

Während also, wie die Versuche VI a und b lehren, mit steigendem Sauerstoffgehalt eine stetig zunehmende Reaktionsverzögerung eintritt, macht sich bei Wasserstoffüberschuß die entgegengesetzte Wirkung in gesteigertem Maße geltend. Letzterer Vorgang ist zweifellos auf die besondere Eigenschaft des Palladiums, speziell des flüssigen Palladiumsols, sehr große Mengen Wasserstoff zu adsorbieren¹⁾, zurückzuführen. Das Palladium verhält sich demnach bei der Knallgaskatalyse ganz anders wie Platin. Für dieses und zwar für nach der Bredigschen Methode auf elektrischem Wege dargestelltes, flüssiges Platinsol hatte U. Ernst²⁾ nachgewiesen, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit mit normalem Knallgas (2 Vol. H:1 Vol. O) eintritt, und daß ein Überschuß des einen oder anderen Gases eine Reaktionsverzögerung bewirkt, die Gasüberschüsse also nur wie indifferente Verdünnungsmittel wirken. Ähnliche Beobachtungen wie Ernst machte auch M. Bodenstein³⁾ bei der Knallgaskatalyse an Platinblechen.

¹⁾ Ber. 41, 817 (1908).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 448.

³⁾ Das. 46, 725.