

Aktivierende Wirkung von Giften auf die Elektrokatalyse

Von *N. I. Kobosev* und *W. W. Monblanowa*

In der Arbeit, die der Untersuchung des Mechanismus der Wasserstoffelektrodiffusion¹ gewidmet ist, wird die Frage der Beziehung zwischen „der natürlichen“ und „erzwungenen“ elektrochemischen Form der Diffusion, der Okklusion und des Prozesses der Katalyse eingehend betrachtet; in diesem Fall kommt die Form in Frage, bei welcher die Wasserstoffatome sich an der Oberfläche mittels des elektrischen Stromes ganz fertig ansetzen, in dem sie das Stadium der „natürlichen“ Adsorption auf diese Weise vermeiden.

Es stellte sich heraus, dass die Höhe der energetischen Aktivierungsbarriere bei der „natürlichen“ und „erzwungenen“ Form dieser Prozesse sich im allgemeinen antiparallel mit der Veränderung der Energiegrösse der Adsorptionsverbindung ψ_H des Wasserstoffatoms mit der Metalloberfläche verändert, nämlich: bei Verminderung von ψ_H nimmt, im Fall der gewöhnlichen Katalyse, Diffusion und Okklusion die Aktivierungsbarriere zu, indem sie das Maximum überschreitet; bei der erzwungenen Form dieser Erscheinungen muss sie dabei monoton fallen; auf diese Weise müssen alle Faktoren, die das Adsorptionspotential der Oberfläche beeinflussen, und im besonderen Falle die katalytischen Gifte antiparallel auf die Geschwindigkeit dieser beiden Erscheinungsformen einwirken.

Von diesem Standpunkt aus betrachten wir und auch andere Forscher² den beschleunigenden Einfluss der Gifte auf den Prozess der Elektrodifffusion des Wasserstoffs durch die Metallmembrane.

¹ Kobosev u. Monblanowa, Acta Physicochimica URSS, 1, 611 (1934).

² Aten u. Zieren, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 49, 641 (1930); Aten u. Blocker, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 50, 943 (1931); Aleksejew u. Sabinina, J. allg. physik. Chem., Ges. (russ.) 56, 560 (1924).

Das Gefäß A. — Der Kathodenteil von 175 cm³ Volumen wird mit 1%-iger Lösung des Pyridins in 2-norm. Schwefelsäurelösung gefüllt.

Als Kathode wird eine Nickelplatte mit einer Oberfläche von 12–18 cm² (beide Seiten gerechnet) verwendet; diese Nickelplatte wird an dem Rührer befestigt, der durch einen Motor in Bewegung gebracht wird.

Die Kapillare E vereinigt das elektrolytische Gefäß mit der Hilfs-Merkuro-Sulfat-Elektrode in einer 1 norm. H₂SO₄-Lösung. Der Abstand zwischen der Kapillare und den Elektroden bleibt unverändert. Die Röhrchen Z und M dienen zur Füllung und Entleerung des Kathodenteils der Zelle. Das Gefäß A ist verschliessbar mit einem Schliff, der mit einem gasableitenden zur Gassammlung bestimmten Röhrchen C versehen ist.

Um die Temperatur konstant zu halten, befindet sich die ganze Vorrichtung in einem Thermostat.

Die Polarisation wird bei einer Stromdichte von 0,005 bis 0,04 A/cm² durchgeführt. Die auf die Reduktion des Pyridins verwendete Wasserstoffmenge wurde durch die Differenz der Kubikzentimeter Wasserstoff, das sich gleichzeitig in der Zelle und im Gas-coulombmeter entwickelte (die hintereinander eingeschaltet sind), ermittelt.

Die Beziehung dieser Differenz zu der Wasserstoffmenge, die sich aus dem Coulombmeter entwickelt hat, ergibt die Reduktion der Stromausbeute in Prozent.

Die Gassammlung wird während des Versuchs alle 10–15 Minuten ausgeführt; sie dauert 2–5 Minuten in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Durchschnittsdauer jedes Versuchs beträgt 1½ Stunden.

Diese Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: man ermittelt die Reduktionshöhe des Pyridins in Prozenten in Abhängigkeit von der Stromdichte in der Schwefelsäurelösung des Pyridins, die kein Gift enthält; daraufhin wird bei fortdauerndem Polarisationsstrom Gift zugefügt und von neuem der Prozentsatz der Reduktion bei derselben Stromdichte ermittelt.

Parallel damit werden die Messungen des Potentials der Kathode, auf der die Reduktion stattfindet, ausgeführt. Aus den ersten Versuchen wurde klar, dass die Stromausbeute von dem Zustand der Oberfläche stark beeinflusst wird; der Prozentsatz der Reduktion des Pyridins

auf den Kathoden, die aus demselben Stück Nickel in derselben Weise hergestellt waren, schwankte unter gleichen Versuchsbedingungen (Konzentration des Pyridins, Stromdichte, Temperatur und Geschwindigkeit des Rührens) zwischen 0—44,5%.

Aus diesem Grunde wurden Versuche ausgeführt, die die Möglichkeit gaben, die an derselben Elektrode mit ununterbrochenem Polarisationsstrom erhaltenen Ergebnisse zu vergleichen.

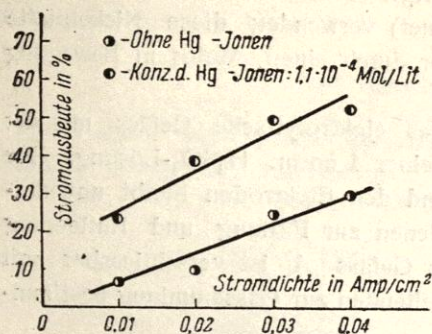


Fig. 2.

Einwirkung vom Quecksilberchlorid

Die Wirkung des Sublimats wurde in folgenden Konzentrationen untersucht: $1 \cdot 10^{-6}$; $1,8 \cdot 10^{-6}$; $3,6 \cdot 10^{-6}$; $1,1 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ Mol HgCl_2/Lit .

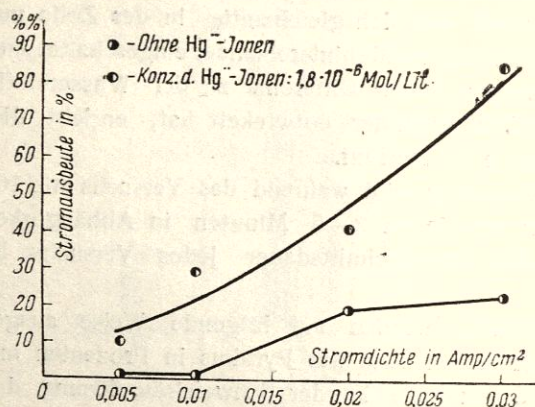


Fig. 3.

Die Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. In den Fig. 2, 3 und 4 ist die Abhängigkeit der Reduktionsprozente von der Stromdichte für verschiedene Sublimatkonzentrationen dargestellt.

Die zitierten Zahlen stellen die Durchschnittszahl von drei, fünf Messungen dar.

Tabelle 1

Stromdichte Amp/cm ²	Potential in Abwesen- heit der Hg"-Ionen	Ionen-Konzen- tration Hg" (Mol/L)	Potential in Anwesen- heit der Hg"-Ionen	% der Pyridin- reduktion		Verhältnis der Reduktionspro- zente in Anwesen- heit zu den in Abwesenheit des Giftes
				In Abwesen- heit von Hg"-Ionen	In Anwesen- heit von Hg"-Ionen	
0,01	1,29	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,56	7	23	3,3
0,02	1,39	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,49	10	39	3,9
0,003	1,47	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,56	24	50	2,1
0,04	1,55	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,74	29	51	1,8
0,005	1,22	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,28	0	23	—
0,01	1,26	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,47	5	80	16,0
0,02	1,84	$1,1 \cdot 10^{-5}$	2,03	24	62	2,6
0,01	1,42	$3,6 \cdot 10^{-6}$	1,45	8	28	3,5
0,02	1,53	$3,6 \cdot 10^{-6}$	1,60	34	43	1,26
0,03	1,60	$3,6 \cdot 10^{-6}$	1,70	44	50	1,13
0,005	1,18	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,33	0	11	—
0,01	1,32	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,42	0	29	—
0,02	1,51	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,55	19	41	2,16
0,03	1,60	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,70	23	75	3,26
0,005	0,9	$1 \cdot 10^{-6}$	1,06	0	4	—
0,01	1,0	$1 \cdot 10^{-6}$	1,21	0	7	—
0,02	1,17	$1 \cdot 10^{-6}$	1,42	0	5	—
0,03	1,36	$1 \cdot 10^{-6}$	1,51	0	7	—
0,04	1,49	$1 \cdot 10^{-6}$	1,55	0	7	—

Es ist aus den angeführten Angaben zu schliessen, dass die Zufügung des Giftes den Reduktionsprozentsatz beträchtlich vergrössert. Insbesondere ist die Tatsache zu notieren, dass in mehreren Fällen die Reduktion ohne Hg-Zufügung überhaupt nicht stattfindet. Die Zugabe von Hg erhöht die Stromausbeute

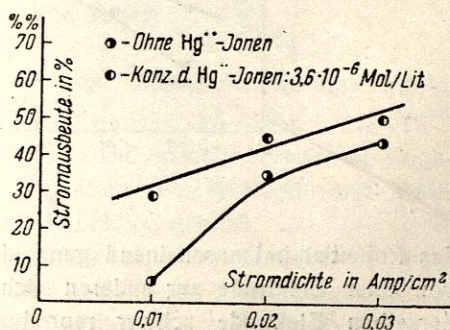


Fig. 4.

manchmal bis 80%. Wenn die Versuche nicht in Betracht gezogen werden, wo der Reduktionsprozess auf der unvergifteten Kathode überhaupt nicht stattfindet, beträgt die maximale beschleunigende Wirkung des Quecksilbers 1500%.

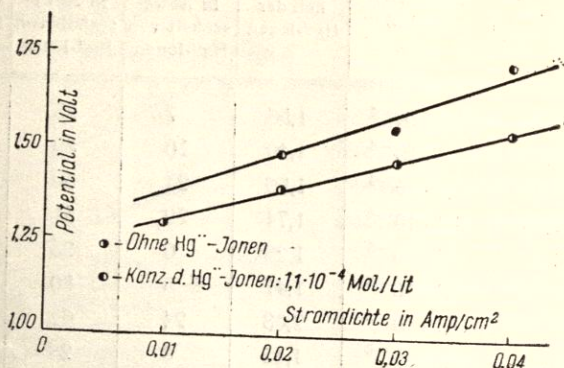


Fig. 5.

Parallel mit der Vergrößerung der Ausbeute wird eine Erhöhung des Kathodenpotentials beobachtet (Fig. 5, 6, 7).

Allerdings gelang es nicht, die Abhängigkeit der Veränderung des Kathodenpotentials von der Giftkonzentration festzustellen, da

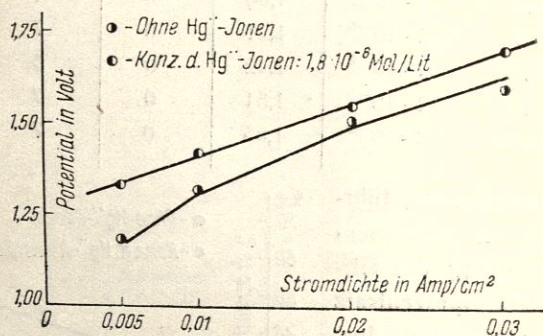


Fig. 6.

das Potential bei anscheinend ganz identischen Versuchsbedingungen von einer Elektrode zur anderen sich scharf ändert und sogar auf derselben Elektrode schwer reproduzierbar ist und stark von der Vorbehandlung der Oberfläche abhängt.

Beim Übergang von einer Quecksilberkonzentration zur anderen war es unumgänglich, die Elektrode aus der Lösung zu ziehen, um sie von den Belegungen aus den Reduktionsprodukten mechanisch zu befreien.

Auf der auf solche Weise behandelten Kathode wurde bei vorherigen Versuchsbedingungen ein neues Potential festgestellt; doch ging die Reduktion mit ganz anderer Stromausbeute vor sich. Dieser Umstand gibt keine Möglichkeit, die relative Wirkung verschiedener Quecksilberkonzentrationen zu vergleichen.

Der Einfluss höherer Quecksilberkonzentrationen äusserte sich nur in der Zeitdauer, nach welcher es möglich wurde, den Effekt der Vergiftung zu beobachten. So äusserte sich die Giftwirkung bei einer Konzentration von 10^{-4} Mol/L schon im Verlaufe von 5—10 Minuten nach der Zugabe des Quecksilbers; bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/L erst nach 30—40 Minuten. Es kann jedenfalls behauptet werden (siehe Tabelle 1), dass die relative, aktivierende Wirkung des Quecksilbers im allgemeinen mit der Steigerung der Stromdichte sinkt.

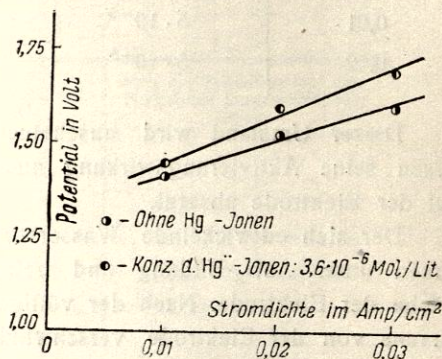


Fig. 7.

Einfluss von Arsen

Die Wirkung von Arsen, das als As_2O_3 hinzugefügt wurde, wurde in folgenden Konzentrationen untersucht: $2,5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/L. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt. Aus diesen Angaben ist zu schliessen, dass die Vergiftung der Elektrode mit Arsen ganz deutlich den Prozentsatz der Reduktion erhöht.

Es ist zu bemerken, dass das Arsen zum Unterschied vom Quecksilber nur während der ersten 15—20 Minuten nach der Zugabe seine Aktivierungswirkung entwickelt; nach Verlauf dieser Zeit verschwindet der Effekt völlig.

Tabelle 2

Stromdichte Amp/cm ²	Konzentration As ₂ O ₃ Mol/L	0/0% der Reduktion in Abwesenheit des Giftes	0/0% der Reduktion in Anwesenheit des Giftes
0,01	$2,5 \cdot 10^{-5}$	5	15
0,02	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0	30
0,03	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0	12
0,01	$5 \cdot 10^{-5}$	5	18
0,02	$5 \cdot 10^{-5}$	0	20

Dieser Umstand wird anscheinend dadurch erklärt, dass das Arsen seine Aktivierungswirkung ausübt, indem es sich als Metall auf der Elektrode absetzt.

Der sich entwickelnde Wasserstoff hydriert das ausgeschiedene Arsen unter AsH₃-Bildung und befreit auf diese Weise die Oberfläche der Elektrode. Nach der völligen Entfernung des metallischen Arsens von der Elektrode verschwindet der Effekt, der durch die Zugabe von As₂O₃ hervorgerufen wurde. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden folgende Versuche angestellt: auf einer Nickelelektrode wurde mittels Elektrolyse einer gesättigten Na₃AsO₄-Lösung Arsen ausgeschieden. Nach sorgfältigem Waschen wird die Elektrode in eine reine H₂SO₄-Lösung gebracht und einer Kathodenpolarisation unterworfen, wobei der entwickelte Wasserstoff auf den Gehalt an AsH₃ nach der Marsch'schen Reaktion untersucht wurde.

Es zeigte sich, dass der Wasserstoff tatsächlich nur zu Beginn der Polarisation AsH₃ enthält; bei weiterer Polarisation enthält der Wasserstoff keine Spuren mehr von AsH₃. Auf diese Weise ist die Entfernung des metallischen Arsens in der Anfangsperiode des Versuches nachgewiesen worden.

Ferner wurden Versuche durchgeführt, die das Problem des Einflusses von Arsen auf die Reduktion von Pyridin aufklärten; es handelte sich um Arsen, welches speziell auf der Nickelelektrode ausgeschieden wurde.

Zu diesem Zweck wurde anfangs der Prozentsatz der Reduktion des Pyridins auf einer reinen Elektrode bei gegebener Stromdichte

nachgewiesen; ferner wurde auf derselben Elektrode Arsen mittels Elektrolyse einer Na_3AsO_4 -Lösung ausgeschieden; daraufhin wurde die Elektrode von neuem in die ursprüngliche Pyridinlösung gebracht und der Prozentsatz der Reduktion bei derselben Stromdichte ermittelt.

Das Resultat dieser Versuche ist in Tabelle 3 dargestellt. Aus den angegebenen Daten folgt, dass das Metallarsenik dieselbe Aktivierungswirkung entwickelt wie As_2O_3 .

Tabelle 3

Stromdichte Amp/cm ²	% der Reduktion auf reinem Nickel	% der Reduktion auf dem Nickel mit ausgeschiedenen Arsen
0,01	0	11
0,02	0	12
0,02	0	10, nach 10 Minuten sinkt die Ausbeute bis auf 0.

Die Wirkung von Schwefelwasserstoff

Die Versuche, die der Pyridinreduktion unter Zugabe von Schwefelwasserstoff gewidmet waren, ergaben keine zuverlässigen und eindeutigen Resultate. Nur bei einer verhältnismässig geringen Zahl der Versuche konnte man die Vergrösserung des Reduktionsprozentsatzes bei der Vergiftung der Nickelkathode mittels Schwefelwasserstoff feststellen; in den meisten Fällen ging die Reduktion mit derselben Stromausbeute auf der vergifteten wie auch auf der unvergifteten Elektrode vor sich. Es ist wesentlich zu bemerken, dass in keinem der Versuche ein negativer Effekt der Schwefelwasserstoffzugabe festgestellt wurde.

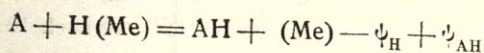
Die schwankende Wirkung des Schwefelwasserstoffs kann offenbar, durch die Leichtigkeit des Hydrierungsprozesses des Schwefels auf dem Nickel und durch die Schwierigkeit, eine merkliche Konzentration des Schwefels auf der der Polarisation unterworfenen Kathode zu schaffen, erklärt werden. Die Versuche mit Arsen können als indirekte Bestätigung für diese Annahme dienen.

Besprechung der Resultate

Das Grundergebnis der vorliegenden Arbeit besteht in der Feststellung der Tatsache, dass die typischen Gifte (Hg, As) die „erniedrigende Wirkung“ auf den gewöhnlichen „natürlichen“ Katalysenprozess entwickeln; auf die Elektrokatalyse aber wirken sie im Gegenteil aktivierend.

Diese Tatsache findet eine völlig plausible Erklärung im Rahmen des früher entwickelten Schemas, demzufolge die GiftmoleküladSORPTION der Oberfläche scharf ihr Adsorptionspotential herabsetzt und damit das Reaktionsstadium der Katalyse, d. h. den Übergang des adsorbierten Wasserstoffatoms zu den der Hydrierung unterworfenen Moleküle erleichtert.

In einer der einfachsten Hydrierungsreaktionen:



(ψ_H - Bindungsenergie vom H-Atom mit dem Metall; ψ_{AH} mit dem der Hydrierung unterworfenen Molekül A).

Die Aktivierungsbarriere dieses Reaktionsgliedes wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

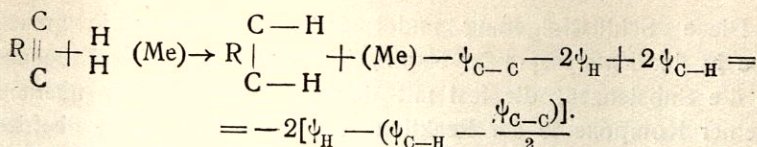
$$q_z = p''\psi_H - q''\psi_{AH}$$

p'' und q'' — sind gewisse Koeffizienten, die die Art der Potentialkurven der Komplexe (Me-H) und (A-H) charakterisieren. Aus dieser Gleichung folgt, dass die Reaktionsbarriere (q_z) sich mit der Verminderung von ψ_H herabsetzt. Freilich haben wir es bei der „natürlichen“ Katalyse immer mit der Sättigung keiner freien, sondern einer geschlossenen Bindung zu tun.

In Übereinstimmung damit drückt die Grösse ψ_{AH} nicht die Arbeit des isothermischen Bruches der Elementarbindung A-H, sondern die Energie eines komplizierteren Verfahrens aus.

Es ist nicht schwer nachzuweisen, dass dadurch der allgemeine Typus der funktionellen Abhängigkeit q_z von ψ_H nicht verändert wird.

Möge zum Beispiel der Hydrierungsprozess einer Äthylenverbindung stattfinden:

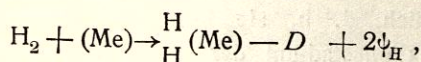


Die Aktivierungsbarriere dieses Verfahrens wird folgendermassen ausgedrückt:

$$q_z = p''\psi_{\text{H}} - q'''(\psi_{\text{C}-\text{H}} - \frac{\psi_{\text{C}-\text{C}}}{2}) = p''\psi_{\text{H}} - q'''\psi'_{\text{AH}}$$

daraus folgt, dass der Abhängigkeitstypus " q_z " von " ψ_{H} " unveränderlich bleibt auch für kompliziertere Verfahren; doch ist statt der Grösse der Elementararbeit ψ_{AH} in die Gleichung ein gewisses energetisches Äquivalent eines komplizierten Prozesses der H-Atom-anlagerung eingeführt; obgleich es schwer ist, zu bestätigen, dass die Grösse ψ'_{AH} nur eine einfache Differenz der Energie der elementaren Bindungen darstellt, kann man den Gedanken zulassen, dass ψ'_{AH} kleiner ist als ψ_{H} , weil die Barriere q_z für die Moleküle augenscheinlich grösser sein müsste als für ein ungesättigtes Radikal.

Was die gewöhnliche Katalyse anbetrifft, so geht in diesem Fall dem Reaktionsstadium ein Stadium der Adsorption des molekularen Wasserstoffs voran:



das in den Prozess der normalen Katalyse eine energetische Ergänzungsbarriere einführt; $E_a = p \frac{D_{\text{H}}}{2} - q\psi_{\text{H}}$, welche gewöhnlich, augenscheinlich, die Katalysegeschwindigkeit definiert. Da aber die Adsorptionsbarriere ($\bar{E}_a$) im Gegensatz zur Reaktionsbarriere (q_z) mit der Verminderung von ψ_{H} zunimmt, so äussert die Einführung der Gifte, die die Grösse ψ_{H} vermindern, eine negative Wirkung auf die gewöhnliche „natürliche“ Katalyse.

Die Grössen $\bar{E}_a$ und q_z sind antiparallel auf die Veränderung von ψ_{H} bezogen; daraus folgt die notwendige Existenz einer gewissen Energieoptimalgrösse der H-Atombindung mit dem Katalysator ψ_{Hmax} ; diese Grösse ist charakteristisch für jeden Katalyseprozess.

Diese Schlussfolgerung findet ihre Bestätigung in grossem Masse in der Katalysepraxis; empirisch ist es schon längst bekannt, dass die Substanzen, die fest mit dem Wasserstoff oder überhaupt mit einer Komponente der Reaktion gebunden sind, keine befriedigende katalytische Aktivität entwickeln; z. B. Metalle, die stabile chemische Hydride (Ca, Na) bilden, sind weniger aktiv als Hydrogenisationskatalysatoren als die Metalle, die den Wasserstoff mit Kräften der Adsorptionsvalenz binden; die Oxyde der Metalle, die das Wasser energisch binden (z. B. Alkali und Erdalkalimetalle), besitzen praktisch keine katalytischen Dehydratationseigenschaften; Metalle, die sehr stabile Chloride und Oxyde bilden, dienen nicht als Katalysatoren im Prozess der Oxydation von Wasserstoffchlorid (Dickson-Prozess); Metalle die stabile Nitride bilden, sind weniger aktiv als Ammoniak-katalysatoren u. s. w.

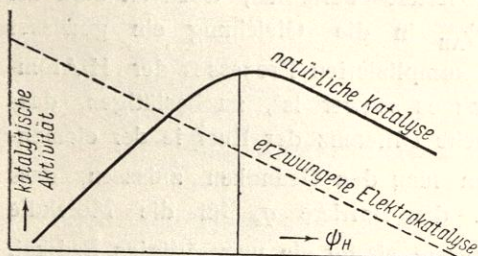


Fig. 8.

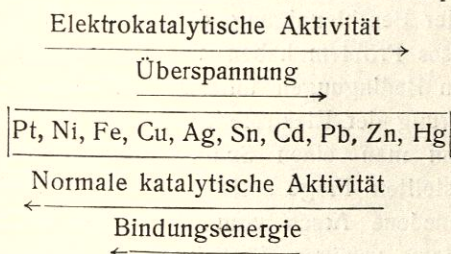
Die katalytische Aktivität in allen ähnlichen Fällen ist durch die ausserordentlich grosse Energie der Bindung der gegebenen Komponente mit dem Katalysator erklärlich, d. h. sie liegt weit unter dem Optimum, wodurch das Reaktionsstadium der Katalyse energetisch verhindert wird. In gleichem Masse ist aus den Versuchen die katalytische Inaktivität von Substanzen, die eine kleine Bindungsenergie besitzen in Bezug auf die Reaktionskomponenten gut bekannt; dieses erklärt sich naturgemäss durch die Hemmung des Adsorptionsstadiums der Katalyse. Auf diese Weise wird die katalytische Aktivität, die sich als Funktion der Bindungsenergie der absorbierten Komponenten mit dem Katalysator ausdrückt, für die „natürliche“ und „erzwungene“ Katalyse durch folgende Kurven dargestellt (Fig. 8).

Die meisten Fälle der gewöhnlichen Katalyse befinden sich links vom Maximum—1) die gewöhnliche Katalyse, als Regel¹, wird durch Sinken der Bindungsenergie ψ_H herabgedrückt; 2) sie geht in entgegengesetzter Richtung wie die Elektrokatalyse vor sich.

Was den ersten Schluss anbetrifft, so muss man folgendes bemerken: da die Aktivierungskurve der normalen Katalyse durch ein

Maximum schreitet, so ist anzunehmen, dass katalytische Prozesse existieren, die imstande sind, sich unter dem Einfluss der Gifte zu aktivieren (d. h. die rechts vom Maximum liegen). Die Feststellung eines ähnlichen Effektes könnte von grossem Interesse sein. Es ist möglich, dass die von Rosemund und Jordan³ gefundene Tatsache, der zweifachen Vergrösserung der Aktivität des Palladiums durch Vergiftung mit Chinolin in Bezug auf die Reduktion des Benzaldehyds und Anisilaldehyds zu Alkoholen, zur oben genannten Klasse gehört.

Was die zweite Schlussfolgerung anbetrifft, so ist es notwendig darauf hinzuweisen, dass die genannte Antibate dieser zwei Formen der Katalyse nicht durch Änderungen der Eigenschaften des gegebenen Metalls beschränkt wird (z. B. durch seine Vergiftung), sondern sie kann auch beim Übergang von einem Metalle zum andern konstatiert werden. So z. B., ist schon längst durch die Arbeiten von Tafel⁴ bekannt, dass die Anordnung der Metalle nach steigender elektrokatalytischer Hydrogenisationsaktivität (das entspricht auch ihrer Anordnung nach der Grösse der Kathodenüberspannung).



ihrer Anordnung nach sinkender normale katalytischer Aktivität entspricht. Diese Umkehrbarkeit der Reihen der normalen elektrokatalytischen Aktivität der Metalle wird leicht begreiflich vom Standpunkt der Überspannungstheorie von Kobosev und Nekrassow⁵; nach dieser Theorie ist die Kathodenüberspannung auf dem Metalle um so grösser je kleiner die Bindungsenergie des Wasserstoffs ψ_H ist.

Auf diese Weise ist die dargestellte Reihe grösser und folglich muss diese Reihe dem Fallen der normalen katalytischen Aktivität

³ Rosemund u. Jordan, Ber., **56**, 160 (1925).

⁴ Tafel, Z. physik. Chem. **34**, 20 (1920).

⁵ Kobosev u. Nekrassow, Z. Elektrochem. **36**, 68 (1930).

und dem Anstieg der elektrokatalytischen Aktivität der Metalle entsprechen. Der durch diese Arbeit festgestellte Effekt der Gifte auf die Elektrokatalyse ist eigentlich für das gegebene Metall eine Bestätigung der Abhängigkeit, die man schon für eine Reihe von Metallen beobachtet hat. Es ist zu bemerken, dass auch die Kathodenüberspannung und die elektrokatalytische Aktivität simpat bleiben: die Vergiftung von Nickel mit Quecksilber erhöht den Prozentsatz der Reduktion und das Kathodenpotential.

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der gefundenen Erscheinung ist folgende Frage von besonderem Interesse: findet die Zunahme der Elektroreduktion nur auf den Stellen statt, die unmittelbar mit Gift (Hg, As) bedeckt sind, wie wir es bei der analogen Aktivierung im Fall der Elektrodifusion voraussetzten, oder verbreitet sich die Wirkung des Giftes auch auf die benachbarten Teile der Oberfläche?

Leider wird der Prozess der Hydrierung des Pyridins durch Bildung von Belegungen auf der Kathode erschwert, die quantitative Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Adsorptionsgrösse der Gifte und der Beschleunigung des Prozesses der Elektrokatalyse verhindern. Dieses Problem haben wir einer speziellen Untersuchung unter geeigneten Bedingungen unterworfen. Doch aus den Ergebnissen der Aktivierung der Elektroreduktion des Pyridins durch Zugabe von Arsen, kann man einen Schluss ziehen, der für die zweite Lösung der gestellten Frage spricht: in der Tat wird das auf dem Nickel ausgeschiedene Arsen vom Wasserstoff leicht hydriert, darum haben die H-Atome weniger Möglichkeit, in Reaktion mit Pyridin zu treten; folglich, hätte sich die Aktivierung auf die Stellen, die mit Gift bedeckt sind beschränkt, so müsste die Bedeckung der Kathode mit Arsen eher zum Sinken als zur Erhöhung des Pyridinreduktionsprozesses dienen; die konstatierte Aktivierungswirkung von Arsen muss der Erhöhung der Intensität der Elektrokatalyse auf den Stellen, die nicht mit Giftatomen bedeckt sind, zugeschrieben werden.

Staatsuniversität namens Pokrowsky,
Laboratorium für anorganische Katalyse,
Moskau.

Eingegangen am
23. November 1935.