

Prof. Dr. W. G. Burgers

DE KATALYTISCHE ONTLEDING VAN WATERSTOFFEROXYDE
AAN METALLISCHE KATALYSATOREN.

Afstudeerverslag 1948-'49

A. van Wieringen

I. INLEIDING

Het experimentele verband tussen metaalelectronen en katalyse werd door SCHWAB (1) onderzocht met behulp van de ontleding van mierenzuurdamp tegen metallische katalysatoren. Deze auteur ging hierbij uit van twee hypothesen, t.w.:

1. Door de afgifte van een electron aan het metaal komt het mierenzuurmolecule in een geactiveerde toestand, vanwaaruit een gemakkelijke ontleding tot koolmonoxyd en waterstof mogelijk wordt.
2. Het metaal kan dit electron afhankelijk van zijn kristalstructuur en electronenconcentratie (E.C.) meer of minder gemakkelijk opnemen, waarmee dan een lagere resp. hogere waarde van de activeringsenergie (q) gepaard zal gaan.

SCHWAB^H onderzocht het gedrag van zgn. Hume-Rothery legeringen zoals bv. worden gevormd door Ag-Sb en Cu-Sn legeringen. Geende naar hogere percentages voor het bijgeleegde hogervalente metaal vertoont de activeringsenergie nu inderdaad discontinuïteiten, en wel zodanig dat ze telkens toeneemt (afname van de katalyse) bij het volraken van de eerste Brillouinzone (BIJVORT (2)).

Verandert nu door de toenemende E.C. sprongsgewijze de kristalstructuur van de legering, dan wordt hierdoor een andere 1^{ste} Brillouinzone vastgelegd, die meer ruimte biedt aan de metaalelectronen. Dit heeft tot gevolg dat het nu minder thermische energie kost om een electron in het metaal op te nemen, waardoor ook de activeringsenergie tegelijkertijd daalt. Bij het verder stijgen van

de E.C. door bijmengen van meer hogervalent metaal kunnen we in de nieuwe kristaltoestand weer een dergelijke q-stijging waarnemen.

Hiermede schijnen de beide gestelde hypothesen bevestigd te worden.

Déze benadering van het mechanisme van de katalyse is volledig nieuw, en het zou de moeite waard zijn de resultaten van SCHWAB te verifiëren, temeer daar het experiment van de genoemde auteur nog maar heel fragmentarisch is!

Opm.: In een later artikel van dezelfde auteur wordt ook de discontinu verlopende hardheid en afschuifbaarheid van metaallegeringen bij voortschrijdende E.C. in verband gebracht met het telkens opvullen van de eerste Brillouin-zônes, (3).

X De katalytische ontleding van waterstofperoxyde aan metaaloppervlakken kan volgens WEISS (4) eveneens worden opgevat als een gebeuren, waarbij de electronentoestand in het metaal een rol speelt, met dien verstande dat hier niet zoals bij de mierenzuurkatalyse een electron door het metaal wordt opgenomen, maar juist wordt afgestaan.

Ook PISSARJEWSKI c.s. (5) veronderstellen aan de hand van een samengesteld mechanisme, dat de katalysesnelheid voor het waterstofperoxyde afhankelijk is van het gemak waarmee hierbij de electronen uit het metaal kunnen worden opgenomen.

De ontleding van H_2O_2 door metalen in vaste of colloïdale vorm verloopt verder volgens de meeste onderzoekers (zie later) althans bij lagere concentraties, monomoleculair, en zij doet zich dan ook voor als een reactie van de eerste orde. De reactie kan worden uitgevoerd bij kamertemperatuur en de ontledingssnelheid kan door meting van de zuurstofontwikkeling of door concentratiebepalingen van waterstofperoxyde vervolgt worden.

Met bovengenoemde gegevens leek het ons mogelijk om de waterstofperoxydeontleding te gebruiken als testmiddel voor het door SCHWAB veronderstelde verband tussen de electronentoestand van het metaal, waarbij hier mogelijk-
X lijkerwijze de activeringsenergie zou afnemen bij het volraken van een eerste Brillouinzone.

Als katalysator zouden hiervoor legeringen van zilver en cadmium kunnen dienen; ze vormen Hume-Rothery-legeringen die nauwkeurig bekend zijn (BIJVOEG (2)) en tevens werken zowel zilver als cadmium katalytisch op de H_2O_2 -ontleding.

De reactieconstante kan bij verschillende temperaturen gemeten worden, zodat met de formule van Arrhenius:

$$k = a \times e^{\frac{-q}{RT}} \quad \text{of} \quad \log k = b - \frac{q}{4.57T}$$

de activeringsenergie q bekend wordt.

In de aanvang van het onderzoek is gebleken dat de katalytische ontleding aan zuiver zilver reeds moeilijkheden opleverde doordat het niet mogelijk was om bij een bepaalde temperatuur een reactieconstante vast te leggen. Daarom is het onderzoek voorlopig erop gericht geweest om wat meer inzicht in de heterogene katalyse van het waterstofperoxyde te krijgen om eventueel later, met temeer succes, het geprojecteerde doel te kunnen benaderen.

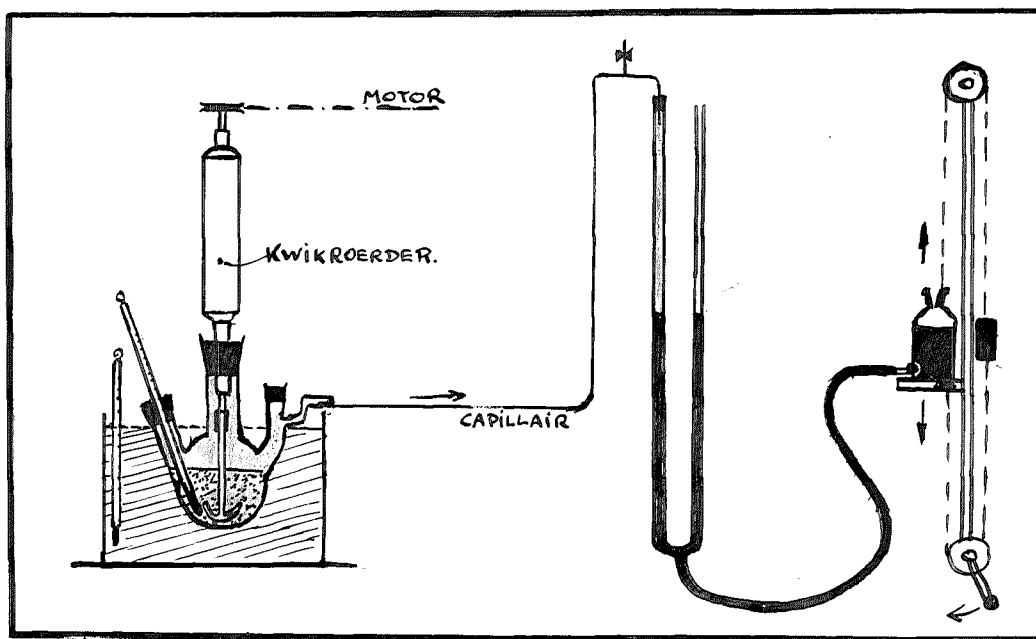
II. EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

Naar de manier waarop het reactiemechanisme bestudeerd werd onderscheiden we in ons werk de volgende stadia:

- a. Zilver in poedervorm, snelheidsmeting aan de zuurstofontwikkeling. Hoge H_2O_2 -concentratie in neutraal milieu.
- b. Zilver in blikjes- of lintjesvorm, snelheidsmeting door titratie van het H_2O_2 met permanganaat. Lage H_2O_2 -concentratie, eveneens in neutraal milieu.

- c. Als onder b. Meting van de Ag^+ en OH^+ concentraties zoals ze bij de katalyse ontstaan.
- d. Goudsol als katalysator in zwak alkalisch milieu concentratiebepalingen door permanganaattitratie.
- a. Zilver van Drijfhout-Amsterdam, in draadvorm, met een zuiverheid van 99.99% werd met een zoete vijl gepoederd en vervolgens gezeefd door een zeef met 18.000 mazen/cm². Na ontvetten werd dit poeder gebracht in een 3%ige peroxyde-oplossing in gedestilleerd water. De snelheid van de zuurstofontwikkeling werd eudiometrisch bepaald. HÜTTIG (6) heeft volgens deze methode met Cu-poeder werkend de ontledingssnelheid gemeten bij drie verschillende temperaturen en berekende daaruit de activeringsenergie van het koper. Bij deze auteur bleek de snelheid van de zuurstofontwikkeling na een half uur constant te worden zodat hij hier dus met een nulde orde reactie te doen had. Onze werkomstandigheden waren de volgende:
- 500 mg. zilverpoeder in 200 cc ged. water brengen waarbij twaalf cc 50%ig waterstofperoxyde werd gevoegd. Vanaf dit tijdstip werd de zuurstofontwikkeling bepaald gedurende perioden van telkens 3 tot 4 minuten, waaruit de snelheid der reactie dus op een bepaald tijdstip berekend kon worden.
- De proeven, hoewel meerdere malen aldus uitgevoerd, bleken niet reproduceerbaar te zijn. De vloeistof raakte namelijk oververzadigd aan zuurstof, waardoor de gemeten zuurstofontwikkeling sterk afhankelijk was van eventuele bewegingen in de vloeistof, verder werden er ook zilverdeeltjes met de zuurstofbelletjes mee naar het vloeistofoppervlak gelicht, waar ze door hun verkleind werkzaam oppervlak gedeeltelijk aan de katalyse onttrokken werden.

Er werd daarom overgegaan tot het aanbrengen van een roerder met kwikslot, die een toerental maakte van 2500/min.



Figuur 1

De opstelling was zoals in Fig.1 is aangegeven. De zuurstofontwikkeling bleek nu veel regelmatig plaats te vinden, hij was aan het begin het grootst terwijl hij daarna voortdurend bleef afnemen; deze daling was ook na enkele uren nog niet tot stilstand gekomen. Een voorstelling van een zo verkregen reactiesnelheid-tijd curve wordt gegeven door Fig.2 (Zie bijlage, achterin). Het is duidelijk dat er van een constante k_0 niet kan worden gesproken zodat deze methode voor ons onbruikbaar is.

Waar door onze proeven afwijkend zijn van die van HÜTTIG valt niet te zeggen. Het is natuurlijk mogelijk, dat Cu zich anders gedraagt dan Ag of ook dat de voorbehandeling van invloed is. Overigens maakt het experiment van genoemde auteur om zijn schaarse gegevens en doordat het slechts een voor hem minder belangrijk gedeelte van zijn onderzoek betrof, een weinig betrouwbare indruk.

- b. Zilver in de vorm van gewalst draad of van blikjes werd in waterstofperoxyde-oplossingen van 0,01-0,02 molair in geleidbaarheidswater gebracht en de afname van de concentratie werd door titratie met permanganaat van afgepipetteerde monsters uit het reactievat bepaald. Er werd geroerd met 1600 toeren per minuut. De temperatuur bedroeg 25°C. Nadat het verloop van de reactieconstante met de tijd enigszins bekend was geworden konden er vrij goed reproduceerbare resultaten verkregen worden. Een in details gaande beschrijving van één proef moge hier eerst volgen:

Zilverdraad van 1 mm doorsnede werd gewalst totdat de lengte twee maal zo groot was geworden en vervolgens in stukjes van 4 cm lengte geknipt. De stukjes werden ontvet en 1 uur op 750°C in een elektrische oven verhit. Volgens BURGERS (7) voltrekt de rekristallisatie van gedeformeerd zilver zich bij 700° in 10 min. Voor regenereren van de katalysator werd dezelfde behandeling toegepast, waardoor de activiteit steeds op ongeveer de oorspronkelijke waarde kon worden teruggevoerd.

In een met zwavelzuur en veel gedestilleerd water gereinigde Jena kolf van 5 L. inhoud werd 3000 cc geleidbaarheidswater gebracht en met weinig geconcentreerd H_2O_2 werd de concentratie 0,015 molair of 0,03 N. gemaakt. De kolf was geplaatst in een waterbad 25,00 $\pm$ 0,04°C en een roerder van 3 cm totale vleugelwijdte was voor 3/4 van de vloeistofhoogte in de vloeistof aangebracht. Zijn toerental bedroeg 1600 $\pm$ 10 toeren/minuut.

De monstername geschiedde met een 25 cc pipet en de titratie werd uitgevoerd met 0,015 N. $KMnO_4$ in zuur milieu. Onder deze omstandigheden is de afname van de H_2O_2 -concentratie zonder dat een katalysator aanwezig is in 24 uur minder dan 2‰ en deze ontleding is dus totaal te verwaarlozen tijdens de voortgang der katalyse.

Op het tijdstip 0 wordt nu de katalysator in de vorm van 45 stukjes zilver van 4 cm. in de vloeistof

gebracht en vervolgens wordt de concentratie gemeten eerst na telkens 5 minuten, later na telkens 10 min. en na $1\frac{1}{2}$ uur nog slechts elke 20 minuten. De concentratie was na 5 tot 6 uur op $1/10$ van de beginwaarde gedaald en verdere metingen waren hierdoor onnauwkeurig.

De eerste-orde reactieconstante wordt nu telkens tussen twee concentratiebepalingen uitgerekend volgens de formule:

$$K_1 = \frac{1}{t_{\text{periode}}} \times \log \frac{c_0}{c_t} \times \frac{V_{\text{periode}}}{3000}$$

waarin t_{periode} de tijdsduur in minuten tussen twee titraties voorstelt, c_0 en c_t de conc. van het peroxyde, resp. aan het begin en aan het einde van die periode en V_{periode} het volumen in cc van de vloeistof zoals het was tijdens de betreffende periode.

De toevoeging van de factor $\frac{V_p}{3000}$ betekent een correctie op de volumenvermindering die het gevolg is van het nemen van monsters. We verkrijgen aldus de eerste-orde reactie-constante zoals hij zou zijn geweest bij een constant blijvend volumen van 3000 cc.

De k_1 blijkt met de tijd te verlopen. We zetten hem uit tegen de tijd in minuten en tevens tegen een grootte, die een maat is voor de hoeveelheid zuurstof die aan de katalysator tijdens de katalyse is ontstaan.

De figuren 3 en 4 (bijlage) geven het resultaat van een in duplo uitgevoerde proef weer. Cijfermateriaal zal bij deze en alle hierna te noemen proeven niet gegeven worden wegens de grote uitgebreidheid hiervan. In fig. 4 is bovendien nog het verloop van de tweede-orde reactieconstante tegen de tijd uitgezet; ook deze "constante" vertoont blijkbaar een groot verloop, de k_2/O_2 kromme is ook getrokken.

De figuren 5 t/m 8A (bijlage) illustreren nog eens het verloop der curven in dergelijke proeven waarbij enkele variaties in volumen en katalysator waren aangebracht. De roersnelheid heeft weinig invloed.

De k_1 begint bij de waarde nul, passeert volgens alle bijgevoegde illustraties een maximum, om dan verder in het verloop van de reactie eerst snel en later wat langzamer voortdurend af te nemen. De hoogte van dit maximum en ook het totale beeld van de krommen blijkt nu vrijwel onafhankelijk van de beginconcentratie van het peroxyde te zijn. Dit is geconstateerd voor beginconcentraties variërend van 0,015 tot 0,050 moleir.

Soms gebeurde het dat de reactie niet direct inzette maar dat de concentratie pas na bv. 1 uur de eerste daling vertoonde. Dit had tot enige gevolg dat de k_1 -tijdcurve in zijn geheel bv. 1 uur over de tijdas naar rechts werd verschoven. Wanneer dit verschijnsel bij één van twee duplo's optrad, terwijl de andere een normaal verloop nam, dan kon ook bij de eerste de katalyse in gang gebracht worden door enkele stukjes zilver van het tweede reactievat gedurende enkele minuten in de vloeistof van het eerste te houden, waarna de reactie ook na verwijderen van dit zilver bleef voortgaan. Blijkbaar worden er producten gevormd door de ontleding aan dit later ingebrachte zilver, die de katalyse aan het eerste zilver induceren. Wanneer dit zuurstof mocht zijn, dan onderscheidt zich dit uit H_2O_2 ontstane zuurstof van door de oplossing geleide zuurstof, doordat deze laatste het proces niét op gang kan brengen!

En ander punt dat nog de aandacht vraagt is het gedrag van de k_1 bij toevoegen van geconcentreerd H_2O_2 tijdens de dalende periode van de k_1 . In de fig. 9 en 10 (bijlage) waren de concentraties tot resp. $1/5$ en $1/3$ van de oorspronkelijke waarde gedaald en werden toen

toekomstige onderzoekers die de resultaten van deze proeven
kunnen gebruiken en de conclusies kunnen trekken
die voortvloeien uit het afgeleide beeld van de reactie

opnieuw aangevuld met geconc. H_2O_2 tot de oorspronkelijke waarde. Verrassenderwijze vertoont de k_1 hier een discontinuïteit, die vooral in Fig. 10 duidelijk wordt getypeerd: in wat verkleinder vorm krijgen we het oorspronkelijke beeld weer terug!

In Fig. 10a zien we dat het zilver aan het einde van een proef zich in het geheel niet als uitgewerkt gedraagt.

VERDER ONDERZOEK NOG IN GAANG.

↳ kijkt dus op opbouw-effect.

elek.
diff?

Tenslotte het uiterlijk van het zilver: in de meeste gevallen was er geen enkele verandering aan het oppervlak van het zilver te zien na de katalyse. In die enkele gevallen waarbij het oppervlak om onbekende redenen dof en donker was geworden, bleek ook de katalytische activiteit sterk geremd te zijn.

Er werden vervolgens proeven verricht met een ander soort zilver (99.9% zuiver) in blikvorm, dat zodanig in een glazen houdertje was gevat, dat verwijdering uit de vloeistof tijdens de reactie mogelijk was.

De hiermede verkregen curven onderscheidden zich van de vorige, doordat ze de inductieperiode missen, hetgeen zeer waarschijnlijk aan een veranderde hoedanigheid van het katalysatormateriaal te wijten is, want wanneer dit zilver in lintjesvorm (als in de vorige proeven) werd aangebracht dan bleef de inductieperiode

↳ inductieperiode afwezig bij "ander" zilver
B.II

nòg achterwege.

Gerekend naar de oppervlakte was deze katalysator slechts half zo actief als uit draad verkregen zilver. Fig.11 geeft het beeld van de k_1 -tijd curve gemeten onder omstandigheden, zoals die op pag. 6 uitvoerig zijn beschreven.

Dat de katalyse geen aan het zilveroppervlak verlopende kettingreactie is werd bewezen door de katalysator tijdens de reactie te verwijderen, aan de lucht te laten en na 20 min. weer in de vloeistof te brengen. De curve hernam hierbij direct vrijwel zijn "normale" verloop, zoals in fig.12 te zien is. Ook in de vloeistof verloopt er geen kettingreactie hetgeen we bewijzen uit het constant blijven van de concentratie tijdens de afwezigheid van de katalysator.

Wordt de katalysator echter geregenereerd door tussentijds gloeien dan vertoont de k_1 -tijd curve wél een ander verloop. Hij stijgt tot een waarde die iets lager ligt dan de beginwaarde en daalt verder weer geleidelijk. Wordt het zilver later nogmaals geregenereerd dan stijgt de k_1 weer, maar minder hoog dan de tweede keer, neemt weer af, etc.

Een en ander wordt duidelijk gedemonstreerd in de fig. 12 en 13 (bijlage). De pauzen tijdens het regenereren zijn op de tijdas weggelaten.

c. Metingen van Ag^+ en OH^- ionenconcentraties in het verloop van de katalyse.

Aan het einde van alle uitgevoerde proeven kon er zilver in de vloeistof worden aangetoond. Om de ^{electrische} neutraliteit van de oplossing te bewaren moeten we óf aannemen dat er hiervoor andere positieve ionen zijn verdwenen, of dat er negatieve ionen nieuw gevormd werden. Voor de positieve komen alleen H^+ ionen, voor de negatieve alleen

CH'ionen in aanmerking, hetgeen echter op hetzelfde neer-
komt, gebonden als ze aan elkaar zijn via de k_w . De pH-
meting werd uitgevoerd door in het reactievat een calomel-
electrode (via NH_4NO_3 -brug) en een glaselectrode te
plaatsen. De oplossing werd 1/8ig aan peroxyde gemaakt
en nadat de potentiaal geheel constant bleef werd er
zilver in gebracht. Een voorlopige proef op deze wijze
uitgevoerd gaf een pH stijging van 7 naar ca 8.

ONDERZOEK DOORTVOERT.

Op l.
h. 100
akk. 100

d. Metingen aan een goudsol.

Een goudsol, dat verkregen was door electrolytische verstuviging in 0,001 mol. KCl en dat 6 weken oud was, diende nu als katalysator. In een totaal volumen van 250 cc werden hiertoe verenigd:

10 ml. 0,01 N. NaOH

10 ml. 6%ig H_2O_2

1 ml. goudsol

229 ml. geleidbaarheidswater.

Er werd niet geroerd, de temperatuur bedroeg $25^{\circ}C$.

Op het tijdstip nul was het H_2O_2 het laatst toegevoegd en de reactie werd vervolgd door titratie. De figuren 14 en 15 laten zien dat we soortgelijke curven krijgen als bij de zilverkatalyse. Bij fig. 14 werd 20 min. gewacht met H_2O_2 toevoegen, bij fig. 15 3 uur, mogelijk kan het verschil der curven onderling hierdoor ontstaan zijn. Beter was het daarom om niet peroxyde maar loog als laatste component toe te voegen waardoor contact van het goudsol met loog vóór de proef voorkomen wordt. Zonder loog verloopt de reactie nl. niet!

na de
2de
toevoeging?

x

III. SAMENVATTING DER RESULTATEN.

1. Wij concluderen tot een reactiemechanisme van de eerste orde, omdat zowel de vorm als de hoogte van het maximum van de k_1 -tijd curve onafhankelijk is van de peroxyde-concentratie.
2. De krommen waarbij de k_1 tegen de tijd werd uitgezet ~~geven~~ voor plaatvormig zilver en colloïdaal goud beginnen bij de waarde nul, stijgen snel, passeren een maximum en dalen vervolgens.
3. De krommen waarbij de k_1 tegen de zuurstofontwikkeling aan het katalysatoroppervlak wordt uitgezet vertonen na het maximum een praktisch rechtlijnig verloop. Meestal treedt dan na zekere tijd een knik hierin op, waarna het verloop weer rechtlijnig is. Het lijkt alsof deze

neemt?

4599.99

evenredigheid van de k_1 met de zuurstofontwikkeling verband houdt met een zuurstofbinding aan het oppervlak, waardoor de katalyse geremd wordt. De knik zou eventueel een verzadigingspunt kunnen betekenen. Het bovenstaande steunt op de hypothese, dat zuurstof het oppervlak inactieveert. Wanneer dan ook het zilver in enkele gevallen om onbekende redenen na de reactie mat en donker gekleurd was geworden (door oxydvorming?) dan was in overeenstemming hiermee de activiteit zeer laag.

- A₂ 99.9*
4. Voor zilver van 99,9% zuiverheid blijft de inductieperiode uit en begint de k_1 hoog, om direct te gaan dalen.
5. Uit fig.12 (bijlage) blijkt dat er ook in de oplossing tijdens de voortgang der katalyse iets verandert omdat de beginpunten der curven na het regenereren steeds lager komen te liggen. Bekend is dat OH⁻ionen de katalyse versnellen en ook toegevoegd AgNO_3 deed volgens fig.13 de k_1 waarde iets stijgen. Het is dus onwaarschijnlijk dat het ontstaan van deze ionen de genoemde daling veroorzaakt.
- reclenzen
of Remmeling
of de
Remmeling
(vanden)*
6. Bij toevoegen van geconc. H_2O_2 bij een gang zijnde katalyse treedt opnieuw een inductieperiode op. Dit verschijnsel houdt waarschijnlijk verband met dat wat hieronder wordt genoemd.
- Wijk op
Remmeling
de oplossing*
7. "Uitgewerkt" zilver, dat in een geheel nieuwe oplossing van peroxyde in water wordt gebracht, zonder regenereren, geeft weer een volkomen gelijkvormige kromme, met inductieperiode enz.
8. Het overeenkomen van de proeven met zilver en colloïdaal goud doet vermoeden dat deze verschijnselen universeel zijn voor alle (edele) metallische peroxydekatalysatoren.

IV. SYNTHESE

Uit de waargenomen verschijnselen zijn enkele, soms elkaar tegensprekende hypothesen op te stellen waaronder er hier enkele volgen:

- WZ 2-17†
- a. De punten 3. en 4. der samenvatting versterken de gedachte, dat naar de mate van de hoeveelheid H_2O_2 die aan het katalysatoroppervlak ontleed is, dit oppervlak inactief wordt gemaakt. Dit kan dan het gevolg zijn van zuurstofadsorptie of juist van het omgekeerde, nl. zuurstofonttrekking.
 - b. De punten 6. (en 7.) der samenvatting laten de invloed van nieuw toegevoerd H_2O_2 zien. We kunnen ter verklaring dezer punten aannemen dat niet de situatie aan het metaaloppervlak van belang is maar alléén de toestand waarin de H_2O_2 moleculen in de oplossing verkeren. Het is bv. denkbaar dat een gedeelte van deze moleculen "geactiveerd" in de oplossing aanwezig is en dat alleen de concentratie van déze moleculen de gang der k_1 -waarde beheerst; dit zou er overigens op neer komen dat een met behulp van de k_1 opgesteld mechanisme het verdere gebruik hiervan ^{juist} zou verbieden!
 - c. Inductie van de reactie is mogelijk, zoals blijkt bij het inbrengen van zilver in een niet startend reactiemengsel. De ontleding van de eerste H_2O_2 -moleculen doet dus producten ontstaan, die de reactie verder katalyseren. Deze tussenproducten zouden bv. de in de literatuur genoemde radicalen OH of OH_2 kunnen zijn.

Wanneer we echter vast houden aan de geactiveerde toestand, dan moeten we voor dit autokatalytisch effect aannemen, dat de vrijkomende energie van de (exotherme) ontleding weer andere moleculen activeert.

Onze eindconclusie moet luiden dat de veelheid van verschijnselen bij de H_2O_2 katalyse nog niet met een allesomvattend mechanisme kan worden verklaard. Waarschijnlijk hebben we hier dan ook te doen met een samengestelder gebeuren, waarin verschillende factoren zich onafhankelijk van elkaar doen gelden. Een nader onderzoek in deze richting is noodzakelijk. Zie VI.

V. BREKNOPT OVERZICHT DER LITERATUUR

Voor de ontleding van $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ vond SHANLEY (8) een ΔH van -23 kcal en een ΔF van -30 kcal. H_2O_2 gedraagt zich als een éénwaardig zeer zwak zuur volgens $H_2O_2 \rightleftharpoons HOO' + H'$ waarvan de K_z volgens JOYNER (9) $2,4 \times 10^{-13}$ bedraagt.

In een Russisch artikel (10) wordt de activerings-energie q voor de H_2O_2 ontleding bepaald, voor legeringen van metalen die vaste oplossingen vormen, zoals Bi-Sb. Het is ons onbekend of dit in dampvorm of in vloeibare fase gebeurde. De q -waarden verlopen met de samenstelling van het alliage. afgifte van een electron door het metaal wordt aangenomen, echter niet op grond van het experiment zoals dit door SCHWAB (1) werd gedaan.

BREDIG c.s. (11) was een der eersten, die de katalytische ontleding van H_2O_2 aan goud- en platina-solen intensief bestudeerde. Hij besloot tot een reactieverloop volgens eerste orde. Ook ZENGHELIIS (12) e.a. werkend rhodiumsol, TRYHORN (13) met een kobalthydroxyde-sol, GALVEZ MORALES (14) werkend met Pt-blik en FIRTH (15) werkend met koolstof concludeerden tot een eerste orde verloop al gaven enkele auteurs te kennen, dat de K_1 -waarden in de tijd iets afnamen.

DYER (16) vindt voor platina-solen, dat de reactie

van de eerste orde is bij een concentratie van 0,005-0,007 en van de tweede orde bij een concentratie van 0,001-0,002 molair. HÜTTIG (6) werkend bij een concentratie van 3% tegen koperpoeder vindt zelfs een nulde orde reactie.

Een eigenaardig alternerend verschijnsel bij de H_2O_2 -ontleding werd door enkele auteurs opgemerkt. De zuurstofontwikkeling bleek niet continu plaats te vinden, maar stootsgewijze met perioden van de grootte orde van enkele seconden. Het eerst werd dit opgemerkt door BREDIG en WEINMAYER (19) die het vervolgden door de potentiaalschommeling van een als katalysator fungerende kwikelectrode; zelfs konden zij het verschijnsel voor het oog aan de pulserende gasontwikkeling zichtbaar maken. HEDGES en MYERS (20,21) merkten het op bij het gebruik van platina, goud en zilver in colloïdale vorm aan een sprongsgewijze druktoename van de ontwikkelde zuurstof. Ook aan de reactie tussen H_2O_2 en HJ werd dit alternerend effect opgemerkt door BRAY (22).

Een Russische onderzoeker (23) is een der weinigen, die zich duidelijk uitlaat over een aanvankelijke remming van de eerste orde reactie aan een platina-sol. De daling in de k_1 -tijd curve wil hij verklaren door O_2 -adsorptie. SIEVERTS en BRÜNNING (24) stellen eveneens de zuurstofontwikkeling verantwoordelijk voor het verloop dezer curve voor de katalyse aan platinazwart. Zij vinden dat zuurstofvrij platinazwart praktisch inactief is en dat er eerst een bepaalde, constante hoeveelheid zuurstof aan het oppervlak moet zijn ontwikkeld, voordat de k_1 zijn maximale waarde heeft. De daarop volgende k_1 -daling wordt door hen als "vermoeidheid" bestempeld.

GÁLVEZ MORALES (14, pag.63), die werkte met platinablin, constateerde dat de stijging of de daling van de k_1 afhankelijk is van de pH, in die zin, dat voor lage pH de k_1 gedurende de proef toeneemt met de tijd terwijl hij

2 | juist afneemt bij een hoge pH. Er zijn pH's mogelijk waarbij van stijging noch daling sprake is.

Ook bij het verouderen van een platina-sol heeft ROCCASOLANO (17) een met de levensduur eerst toenemende en later weer dalende katalytische activiteit waargenomen. Hij verklaart dit verschijnsel door aan te nemen dat het sol bij zijn verstuiwing veel zuurstof heeft opgenomen, die het bij veroudering geleidelijk kwijt raakt. De activiteit stelt hij dus afhankelijk van de hoeveelheid gebonden zuurstof. In een ander artikel (18) wijst hij er dan ook op, dat het verloop in de k_1 -tijd curve ontstaat doordat de zuurstof aan het oppervlak onttrokken wordt. LEMOINE (33) had dit reeds veel eerder voor een koolstofkatalysator verondersteld.

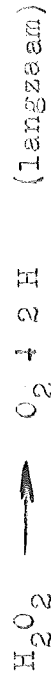
12 p. 147 | LAXTED en LEWIS (25) vinden voor de activerings-energie van colloidaal platina 12 kcal/mol., dit blijft gelijk bij vergiftiging van de katalysator met Hg^{++} -ionen. Een Russisch onderzoeker (26) vindt bij colloidaal platina een activeringsenergie van 7,7-8,0 kcal/mol.

SPITALSKY c.s. (27,28) heeft geplatineerde platinablikjes kathodisch en anodisch gepolariseerd. Bij gebruik van de eerste als katalysator begon de k_1 hoog en daalde vervolgens, terwijl de tweede een lagere maar constante k_1 gaf gedurende de katalyse.

GALVEZ MORALES (14) vindt dat het aanbrengen van een negatieve potentiaal bevorderend werkt, terwijl een positieve potentiaal juist remmend werkt. Verder heeft een om een of andere reden (bv. vergiftiging) minder actieve katalysator altijd een hogere potentiaal dan een actieve.

angaande het reactiemechanisme zijn er verschillende opvattingen, waarvan wij er hier enkele laten volgen.

WIELAND (29):



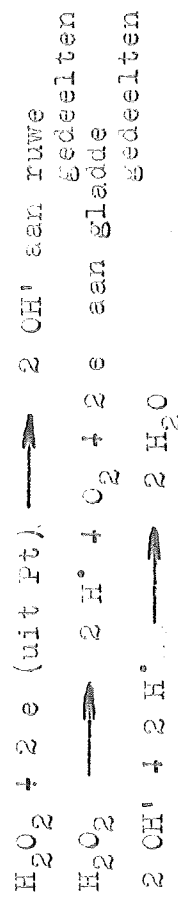
HEATH en WILTON (30) voor colloidaal platina:



RIUS (31):



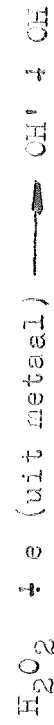
PISSARJEWSKI (5):



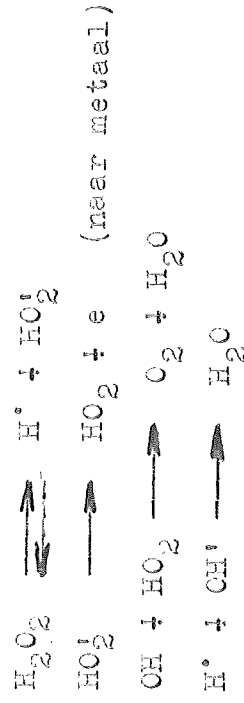
Platinaionen werken hier als electronentransporteurs. De controle op het mechanisme van PISSARJEWSKI was het volgende door ons uitgevoerde experiment:

plaats een glad en een geplatineerd platina-blikje verbonden door een gevoelige voltmeter in een oplossing van waterstofperoxyde. Volgens bovenstaande theorie zou nu het ruwe geplatineerde blikje positief moeten worden t.o.v. het gladde. Het door ons uitgevoerde experiment gaf evenwel het omgekeerde te zien! Wel wordt hier echter voldaan aan het door GALVÉZ MORALES (14) genoemde effect, dat de actiefste katalysator de laagste potentiaal heeft.

WEISS c.s. (4):



duy.: te W. met de laagste potentiaal van het ruwe blikje

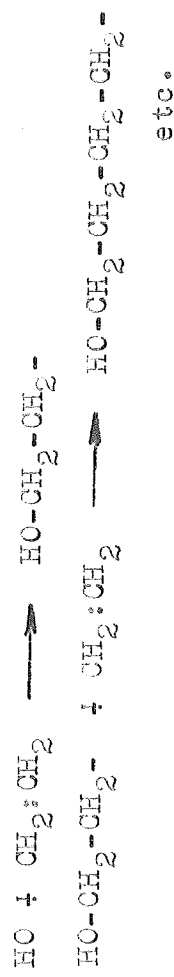


De invloed van de pH kan met dit mechanisme uit het dissociatie-evenwicht verklaard worden.

Tenslotte nog iets over de samenhang van de ontleding van waterstofperoxyde met het bevorderen van de polymerisatiereactie's door toevoeging van H_2O_2 . Verschillende auteurs nemen ook hiervoor het bestaan van radicalen aan.

EVANS en PARK (32) bespreken de invloed van ferro-ionen op een door H_2O_2 op gang gebrachte polymerisatie.

Zij verklaren de werking van de gevormde OH radicalen op de polymerisatie van olefinen als volgt:



Door mondelinge mededeling is ons bekend, dat bij afwezigheid van alle zuurstof de polymerisatie niet inzet, blijkbaar omdat er dan geen OH radicalen gevormd worden.

VI. RICHTLIJNEN VOOR HET TOEKOMSTIG ONDERZOEK.

Het meten van de k_1 zal moeten worden voortgezet, waarbij in het bijzonder de volgende punten de aandacht verdienen:

a. Katalysator-voorbehandeling.

In plaats van aan de lucht kan er in N_2 , H_2 of O_2 atmosfeer gegloeid worden. Verder zullen we de invloed van anodische of kathodische polarisatie (27) moeten nagaan.

b. Toepassing van andere metalen zowel in massieve als in colloïdale vorm.

c. De hoedanigheid van de peroxyde-oplossing in alle stadia der reactie onderzoeken door het effect van geregenereerd Ag hierin te bestuderen.

opz. bevestiging

- d. Het zelfde voor het zilver, door zijn werking in verse peroxydoplossingen te bestuderen.
- e. Potentiālmelingen aan als katalysator fungerende electroden.
- f. Door nauwkeurige metingen de rechtlijnigheid der k_1-C_2 curve te bevestigen, ook na passeren van de knik.
- g. Tenslotte bestaat nog de mogelijkheid de reactie in dampvorm uit te voeren.

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

LITERATUURLIJST

- (1) G.M.SCHWAB, Trans. Faraday Soc. 42, 689 (1946).
- (2) J.M.BIJVOET, Chem. Weekblad 34, 95 (1937).
- (3) G.M.SCHWAB, Experientia 2, 103 (1946).
- (4) J.WEISS, Trans. Faraday Soc. 31, 1547-57 (1935).
- (5) L.PISSARJEWSKI c.s. Acta Phys. Chim. (U.S.S.R.) 7, 261 (1937).
- (6) G.F.HÜTTIG, Z. Anorg. Chem. 247, 221 (1941).
- (7) W.G.BURGERS, Rekristallisatie, pag. 403-404.
- (8) E.S.SHANLEY, F.P.GREENSPAN, Ind. Eng. Chem. 39, 1536 (1947).
- (9) R.A.JOYNER, Z. Anorg. Chem. 77, 103-16 (1912).
- (10) Russisch art. C.A. 35, 3152² (1941).
- (11) G.BREDIG, R.MÜLLER, V.BERNECK, Z. Phys. Chem. 31, 258-353 (1899).
- (12) C.ZENGHELIS, B.PAPACONSTANTINO, Compt. rend. 170, 178 (1920).
- (13) G.TRYHORN, W.JESSOP, J. Chem. Soc. 127, 1320 (1925).
- (14) N.GALVEZ MORALES Rev. de la Acad. de Madrid 28-29, 38-97 ('31-2).
- (15) J.B.FIRTH, E.S.WATSON, J. Chem. Soc. (1923) 1750.
- (16) G.DYER, A.D.DALE, Proc. Chem. Soc. 29, 55 (1913).
- (17) A.de G. ROCASOLANO, Compt. rend. 171, 301 (1920).
- (18) A.de G. ROCASOLANO, Compt. rend. 170, 1502-4 (1918).
- (19) G.BREDIG, J.WEINMAYER, Z. Phys. Chem. 42, 601 (1903).
- (20) E.S.HEDGES, J.E.MIJERS, J. Chem. Soc. 125, 1282 (1924).
- (21) E.S.HEDGES, J.E.MIJERS, J. Chem. Soc. 125, 604-26 (1924).
- (22) O.BRAY, J. Am. Chem. Soc. 45, 1251 (1923).
- (23) Russisch artikel C.A. 35, 6503⁴ (1941).
- (24) A.SIEVERTS, H.BRÜNING, Z. Anorg. Chem. 204, 291 (1932).
- (25) E.B.WAXTED, G.L.LEWIS, J. Phys. Chem. 37, 502 (1933).
- (26) Russisch artikel C.A. 29, 4971⁹ (1935).
- (27) E.SPITALSKY, M.KAGAN, Ber. 59, 2900-07 (1926).
- (28) E.SPITALSKY, Z.f. Elektrochem. 30, 491 (1924).
- (29) H.WIELAND, Ber. 54no:2, 2353 (1921).
- (30) M.A.HEATH, J.H.WALTON, J. Phys. Chem. 37, 977 (1933).
- (31) A.RIUS, Z.f. Elektrochem. 36, 149 (1930).
- (32) M.G.EVANS, G.S.PARK, Trans. Faraday Soc. 42, 155 (1946).
- (33) G. LEMOINE, Compt. rend. 162, 580, 657, 702, 725 (1916).