

Eine gewisse Wahrscheinlichkeit der Beeinflussung der fraglichen Reactionen war bei diesen Substanzen von vornherein wohl gegeben; beim Praseodym im Hinblick auf die eigenthümlichen Wechselwirkungen, die von R. Marc<sup>1)</sup> entdeckt wurden; beim Eisen, weil es bei Oxydationen vielfach beschleunigend wirkt<sup>2)</sup>; beim Alkohol aus dem umgekehrten Grunde<sup>3)</sup>. Indessen haben die Versuche keine nennenswerthe Erhöhung oder Erniedrigung der Absorption der Cerlösungen erkennen lassen, und muss ich, nach Erschöpfung meiner chemischen Phantasie, die Frage nach der Ursache des etwas abweichenden Verhaltens verschiedener Cerlösungen vorläufig unerledigt lassen<sup>4)</sup>.

Gegen die Vermuthung, dass eine alkalische Cerlösung Wasser zersetze unter Uebergang zur Vierwerthigkeit, der entwickelte Wasserstoff sodann mit dem Luftsauerstoff zu Hydroperoxyd zusammentrete (wie bei der Autoxydation des Kobaltocyankaliums) und dieses schliesslich mit dem Cerisalz Peroxyd bilde (vergl. Engler, diese Berichte 36, 2650 [1903]), wäre daran zu erinnern, dass das Potential alkalischer Cerlösung — 0.24 Volt, dasjenige des Wasserstoffs von Atmosphärendruck gegen eine Lösung gleicher Alkalität aber + 0.43 Volt beträgt<sup>5)</sup>.

## 122. G. Bredig und M. Fortner: Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Heidelberg.]  
(Eingeg. am 1. Februar 1904; mitgeth. in der Sitzg. v. Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Die interessante Arbeit der HHrn. C. Paal und C. Amberger<sup>6)</sup> in dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte veranlasst uns, die wichtigsten Ergebnisse einer demnächst erscheinenden Dissertation des Einen von uns über Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds hier kurz mitzutheilen.

Ausführung der Versuche: Die Versuchsanordnung ist dieselbe, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit seinen Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2370 [1903].

<sup>2)</sup> Vergl. Manchot, ebenda 34, 2479 [1902] und Brode, Zeitschr. für physik. Chem. 37, 260.

<sup>3)</sup> Vergl. Bigelow, ebenda 26, 493.

<sup>4)</sup> Eine merkliche Reduction durch einen kleinen Alkohol- oder Aldehyd-Zusatz zur alkalischen Cerlösung innerhalb der Versuchszeiten tritt nicht ein.

<sup>5)</sup> Vergl. Baur und Glaessner, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 543 [1903].

<sup>6)</sup> C. Paal und C. Amberger, diese Berichte 37, 124 [1904].

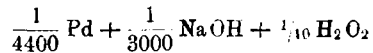
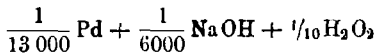
arbeiten bereits öfters angegeben hat<sup>1)</sup>. In den meisten Fällen war die Temperatur des benutzten Ostwald'schen Thermostaten 25°. Das angewandte Wasserstoffsperoxyd war reinstes Präparat von Merck.

Der Fortschritt der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds wurde durch Titiren mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu bestimmten Zeiten ermittelt. Die als Katalysator dienende colloïdale Palladiumflüssigkeit wurde durch elektrisches Zerstäuben eines 1 mm starken Palladiumdrabtes unter  $\frac{1}{1000}$ -n. Natronlauge nach Bredig hergestellt.

Zeitgesetz der Reaction. Auch bei der Palladiumkatalyse des Wasserstoffsperoxyds ergab sich dasselbe Zeitgesetz der Reaction:  $2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , wie es zuerst von Bredig und Müller von Berneck (l. c.) für die Platinkatalyse festgestellt worden ist. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds bei constanter Temperatur und constanter Katalysatormenge ist in jedem Augenblicke der jeweiligen Concentration des Superoxyds proportional, sodass wir (für  $a =$  ursprüngliche Concentration,  $x =$  umgewandelte Menge des Wasserstoffsperoxyds pro L und  $t =$  Reaktionsdauer in Minuten) die Gleichung haben:  $k = \frac{1}{t \cdot 0.4343} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$ .

Folgende Versuchsreihen, wo an Stelle von  $a$  und  $a-x$  der damit proportionale Permanganattiter angegeben ist, mögen als Beispiel dienen:

Im Gemisch waren pro L vorhanden in g-Formelgewichten:



t	a-x	k
0	13.90	—
18	10.58	0.0152
36	7.90	0.0157
67	5.13	0.0149
97	3.23	0.0150
126	1.93	0.0156
0	13.99	—
28	9.40	0.0142
57	6.35	0.0139
74	4.97	0.0140
94	3.89	0.0136
123	2.33	0.0146

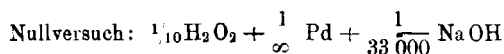
t	a-x	k
0	12.81	—
17	9.77	0.0159
37	7.16	0.0157
53	5.43	0.0162
66	4.52	0.0158
81	3.62	0.0158

Aus obigen Versuchsreihen ersieht man durch die Constanz von  $k$  die Gültigkeit des einfachen Zeitgesetzes, zugleich aber auch, dass

<sup>1)</sup> G. Bredig und R. Müller von Berneck, *Zeitschr. für physikal. Chem.* 31, 258 [1899]; G. Bredig und K. Ikeda, *ebenda* 37, 1 [1901]; G. Bredig und W. Reinders, *ebenda* 37, 323 [1901]. J. Weinmayr, *Dissert., Heidelberg* 1903.

ein verdünnteres Palladiumpräparat zuweilen dieselbe Wirkung hat wie ein concentrirtes, wenn dieses von einer anderen Herstellungsprobe stammt. Die Wirksamkeit eines und desselben Palladiumpräparates bleibt in reiner Atmosphäre einige Tage ziemlich constant; verschiedene colloïdale Palladiumpräparate, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt sind, können aber bei gleichem Metallgehalte erheblich verschiedene Wirksamkeit, wenn auch immer von derselben Grössenordnung, besitzen.

Secundäre Abweichungen:



t	a-x
0	7.08
20	7.07
44	7.07
78	7.07
174	7.10
237	7.09
339	7.07
457	7.05



t	a-x	k	t	a-x	k
0	7.05	—	0	7.09	—
26	6.56	0.00277	25	6.60	0.00286
51	6.10	0.00284	49	6.17	0.00283
85	5.56	0.00279	83	5.44	0.00319
115	5.00	0.00299	114	4.73	0.00316
180	4.08	0.00304	179	4.13	0.00302
244	3.32	0.00309	243	3.21	0.00326
345	2.34	0.00320	343	2.21	0.00340
463	1.52	0.00331	462	1.40	0.00351

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Müller von Berneck und Ikeda bereits vor einigen Jahren ausdrücklich hervorgehoben hat, handelt es sich bei dieser Contactwirkung der Metalle um heterogene Reactionen. Für solche können nach Arthur A. Noyes und Whitney<sup>1)</sup>, Nernst, E. Brunner<sup>2)</sup> und Bodenstein<sup>3)</sup> Diffu-

<sup>1)</sup> A. A. Noyes und W. R. Whitney, Zeitschr. für physikal. Chem. 23, 689 [1897].

<sup>2)</sup> W. Nernst, ebenda 47, 52 [1904]; E. Brunner, ebenda 47, 56 [1904]; vergl. auch Dissertation, Göttingen 1903, sowie Zeitschr. für Elektrochemie 9, 744 [1903].

<sup>3)</sup> M. Bodenstein, Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 725 [1903]; C. Ernst, ebenda 37, 448 [1901].

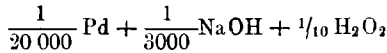
sionsvorgänge unter Umständen besonders maassgebend werden. Ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit am Metall unendlich gross im Verhältniss zu der Geschwindigkeit, mit welcher der zu zersetzende Stoff an die Metalloberfläche herandiffundirt, so wird letztere Geschwindigkeit allein im Versuche beobachtet, und diese wird in jedem Augenblicke proportional der jeweilig vorhandenen Concentration des sich zersetzenden Stoffes. So kommt, wie Nernst und E. Brunner, sowie auch Bodenstein gezeigt haben, unter gewissen Bedingungen auch bei der Metallkatalyse formell das Zeitgesetz erster Ordnung zu Stande, wenn auch die Reaction nach der gewöhnlichen Reaktionsgleichung sich zwischen mehreren Molekülen und Stoffen abspielt. Diese Bedingungen sind offenbar in unseren Versuchen mit guter Constanz von  $k$  erfüllt, während von diesen Bedingungen in den Versuchsreihen, wo  $k$  einen Gang zeigt, secundäre Abweichungen vorhanden sind, obwohl das Zeitgesetz im Grossen und Ganzen auch noch ziemlich richtig bleibt, wie die letzten Versuchsreihen zeigen. Da bei diesen die Constante mit abnehmender Superoxydconcentration steigt, wie bereits 1899 der Eine von uns in Gemeinschaft mit Müller von Berneck und Ikeda in gewissen Fällen der Platinkatalyse zuerst festgestellt und ausdrücklich hervorgehoben hat, so muss hier ein das Herantreten des Superoxyds an das Metall verzögernder Einfluss (Sauerstoffentwicklung) vorhanden sein, welcher mit sinkender Superoxydconcentration verschwindet. Es ist beabsichtigt, die Nernst-Brunner'sche Theorie der Reaction in Grenzflächen auch bei der katalytischen Wirkung von Metallblechen auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfen.

#### Einfluss von Alkali und Säure.

Einen hervorragenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaction hat die Gegenwart von Alkali oder Säure, das heisst die Anwesenheit von Hydroxyl- oder Wasserstoff-Ionen. In merklich saurem System ist das Palladium ebenso wie das Gold (Reinders, l. c.) nur sehr schwach wirksam, während die Wirksamkeit dieser Metalle bei Zugabe sehr geringer Mengen Alkali enorm steigt. Dies wird dargehan in folgenden Versuchen, bei welchen eine Gelatinelösung vom Gehalte 0.16 pro mille zugesetzt war, um die Coagulation des Palladiums durch die Säure zu vermeiden. Natürlich mussten dann auch die Vergleichsversuche mit und ohne Alkali dieselbe Menge Gelatine enthalten. Diese Gelatine spielt offenbar dieselbe Rolle wie die Lysalbin- und Protalbin-Säure der HHrn. Paal und Amberger bei ihren colloidalen Metallpräparaten. Besonders Zsigmondy<sup>1)</sup> und gelegent-

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Ann. d. Chem. 301, 387 [1898]; Zeitschr. für analyt. Chem. 40, 697 [1901].

lich auch Bredig<sup>1)</sup> haben nämlich vor einigen Jahren gezeigt, dass man Stoffe wie die Gelatine und ähnliche colloïdale Stoffe an Stelle der Zinnsäure zur Herstellung löslichen Metallpurpurs verwenden kann.



	t	a-x	k
Nullversuch	0	7.57	—
	14	6.17	0.0146
	34	4.45	0.0155
	53	3.45	0.0148
	85	2.10	0.0151
	114	1.30	0.0154

wie oben +  $\frac{1}{100}$  NaOH

t	a-x
0	7.90
25	0.00

wie oben +  $\frac{1}{30}$  CH<sub>3</sub>.COOH

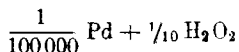
t	a-x	k
0	8.88	—
41	8.40	0.00135
60	8.15	0.00143
92	7.80	0.00141
121	7.60	0.00129

Bei grösserem Alkaligehalte wird gerade so wie bei der Platin- und Gold-Katalyse<sup>2)</sup> das obige einfache Zeitgesetz vollständig ungiltig, was wenigstens zum Theil dadurch seine einfache Erklärung findet, dass in erheblich alkalischen Systemen das Wasserstoffsperoxyd nicht mehr in einfachem, freiem Zustande, sondern als ein mehr oder weniger stark hydrolytisch gespaltenes Alkalisalz vorliegt<sup>3)</sup>. Es ist selbstverständlich, dass ein solches Gemisch von Wasserstoffsperoxyd-Ion und freiem Superoxyd im allgemeinen ein verwickelteres Zeitgesetz besitzt als eine einheitliche Substanz. Um den Einfluss des Alkalis auf die Zersetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Palladium darzustellen, können wir also bis jetzt keine Constanten k angeben, sondern müssen uns begnügen, in den Zeiten für 50 pCt. Umsatz ( $t_{50}$ ) des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffsperoxyds ein reciprokes Maass für die Reaktionsgeschwindigkeit zu geben. Die Zeiten für 50 pCt. Umsatz bei constanter Palladiummenge aber verschiedenem Alkaligehalte sind in der folgenden Tabelle ersichtlich:

<sup>1)</sup> G. Bredig, Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 953. Vergl. auch F. Küsspert, diese Berichte 35, 2815, 4066 [1902].

<sup>2)</sup> Müller von Berneck l. c.; Reinders l. c.

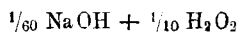
<sup>3)</sup> H. T. Calvert, Zeitschr. f. physikal. Chem. 38, 513 [1901].



+ Na OH	$\frac{1}{1}$ -	$\frac{1}{2}$ -	$\frac{1}{4}$ -	$\frac{1}{16}$ -	$\frac{1}{64}$ -	$\frac{1}{256}$ -normal
$t_{50}$	48	28	15	10	19	33

Wie man aus dieser Tabelle erkennt und wie auch für die Platin-, Quecksilber- und Gold-Katalyse festgestellt ist, nimmt die Reaktionszeit bei steigendem Alkaligehalte zunächst ab, geht durch ein Minimum und nimmt dann in sehr concentrirten Alkalilösungen schnell zu. Durch verdünntes, reines Alkali wird also die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse erhöht, durch reines, concentrirtes Alkali erniedrigt.

Einfluss der Palladiummenge. Ebenso wie bei Gold, Platin und bei Wasserstoffsuperoxyd-Fermenten<sup>1)</sup>, den »Katalasen«<sup>2)</sup>, genügen schon äusserst geringe Mengen des Katalysators, hier des Palladiums, um merkliche Beschleunigung der Wasserstoffsuperoxydzersetzung zu bewirken. In den folgenden Versuchen wurden zu denselben Mengen Superoxyd und Alkali abnehmende Mengen colloidalen Palladiums zugesetzt:



ohne Palladium		+ $\frac{1}{100000}$ Pd		+ $\frac{1}{100000}$ Pd	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	3.44	0	3.26	0	3.27
15	3.18	15	4.90	15	4.55
24	3.18	24	3.07	24	2.70
38	3.03	38	1.39	38	1.13
46	3.02	46	0.80	46	0.60

ohne Palladium		+ $\frac{1}{400000}$ Pd		+ $\frac{1}{400000}$ Pd	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	3.40	0	3.30	0	3.33
18	3.12	18	6.93	17	6.84
40	7.90	40	4.77	40	4.78
62	7.65	62	3.05	62	2.99
76	7.43	77	2.05	76	2.05
93	7.35	93	1.32	92	1.33
112	7.20	112	0.70	111	0.69

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. G. Senter, Zeitschr. für physikal. Chem. 44, 257 [1903]; G. Bredig, Anorganische Fermente. Leipzig [1901].

<sup>2)</sup> O. Loew, U. S. Departement of Agriculture, Report 68 [1901].

ohne Palladium		$+\frac{1}{1\,600\,000}\text{Pd}$		$+\frac{1}{1\,600\,000}\text{Pd}$	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	7.93	0	7.77	0	7.80
29	7.50	29	6.95	28	6.89
56	7.30	56	5.78	56	5.80
80	7.14	80	4.67	80	4.63
110	7.00	110	3.44	109	3.41
163	6.76	163	1.69	162	1.62
187	6.60	187	1.07	187	1.02

ohne Palladium		$+\frac{1}{6\,400\,000}\text{Pd}$		$+\frac{1}{6\,400\,000}\text{Pd}$	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	7.60	0	7.57	0	7.64
22	7.27	22	7.15	22	7.14
53	7.00	53	6.57	53	6.53
81	6.86	81	5.89	81	5.81
108	6.63	108	5.05	108	4.99
143	6.50	143	4.12	143	3.98
183	6.30	183	3.05	183	2.98
230	6.08	230	2.00	230	1.97

ohne Palladium		$+\frac{1}{25\,600\,000}\text{Pd}$		$+\frac{1}{25\,600\,000}\text{Pd}$	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	7.71	0	7.70	0	7.80
37	7.39	37	7.07	36	7.17
72	7.13	72	6.80	72	6.80
138	6.68	138	5.80	38	5.90

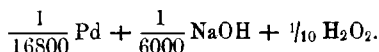
ohne Palladium		$+\frac{1}{102\,400\,000}\text{Pd}$		$+\frac{1}{102\,400\,000}\text{Pd}$	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	7.80	0	7.71	0	7.84
40	7.33	40	7.20	39	7.23
80	7.03	80	6.77	80	6.75
136	6.73	136	6.27	136	6.22

Wie man sieht, nimmt natürlich die katalytische Reaktionsgeschwindigkeit mit der Palladiummenge ab. Doch ist der Einfluss dieser Contactsubstanz noch sehr deutlich merklich in der Verdünnung von rund 26 Millionen Litern pro Grammatom Palladium, also bei einer Verdünnung von 1 g Palladium in ca. 260 000 000 g Wasser.

Da jeder Versuch mit 30 ccm Gemisch ausgeführt wurde, so ist in einem solchen Versuche noch die Menge von rund 1 Zehntausendstel mgr durch ihre katalytische Wirkung merklich. Auch in noch verdünnterer Lösung besitzen wir Andeutungen der Palladiumwirkung bis hinauf zu einer Verdünnung von 1 Grammatom in 41000000 Litern; doch ist diese Wirkung nicht ausgeprägt genug, um darauf Gewicht zu legen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass man durch Activierungsmittel, wie wir sie im Wasserstoff und im Kohlenoxyd kennen lernen werden, die Wirkung des Palladiums noch in höheren Verdünnungen sichtbar machen könnte.

#### Activirung des Palladiums durch Wasserstoff.

Mit Rücksicht auf das bekannte Verhalten des Palladiums zum Wasserstoff haben wir in die colloïdale Palladiumflüssigkeit vor ihrer Anwendung zur Katalyse gereinigtes Wasserstoffgas kurze Zeit eingeleitet. Nach dieser Behandlung erwies sich die katalytische Wirkung des Palladiums auf Wasserstoffsuperoxydlösung äusserst stark erhöht, wie folgender Versuch zeigt:



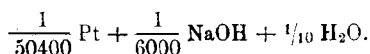
ohne H <sub>2</sub> -Behandlung		50' mit H <sub>2</sub> behandelt		50' mit H <sub>2</sub> behandelt	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	12.67	0	10.05	0	9.98
18	9.68	18	0.42	18	0.35

Während im Nullversuch nach 18 Minuten erst ca. 25 pCt. des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds zersetzt sind, sind unter gleichen Umständen nach derselben Zeit durch das mit Wasserstoffgas vorbehandelte Palladium bereits 96 pCt. zersetzt worden. Man kann hier nicht den Einwand machen, dass das Wasserstoffsuperoxyd im letzten Falle nicht katalytisch durch Palladium zersetzt, sondern durch den absorbirten Wasserstoff reducirt sei, denn selbst bei Annahme einer Löslichkeit des Wasserstoffgases von 873 : 1 Vol. in der angewandten Palladiummenge und von 1.93 : 100 im benutzten Wasser ist die gelöste Wasserstoffmenge in Aequivalenten viel zu gering, um so erhebliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd, wie beobachtet, zum Verschwinden zu bringen. Wir müssen vielmehr annehmen, dass das Palladium selbst resp. seine wahrscheinlich oxydirte Oberfläche vom Wasserstoff verändert wird. Wir haben auch beobachtet, dass bei längerem Ein-



leiten von Wasserstoffgas das Palladium coagulirt, wohl unter Bildung einer Palladium-Wasserstoff-Legirung<sup>1)</sup>.

Wird diese Legirung in Suspension dann nachträglich bei Zugabe von Wasserstoffsperoxyd oxydirt, so entsteht natürlich ein Palladiummetall oder ein Oxyd desselben von viel feinerer Vertheilung und wirksamerer Oberfläche, als es vor der Behandlung vorhanden war. Diese Coagulation kann man wiederum durch Zusatz von geringen Gelatinemengen (0.2 ‰) verhindern, aber auch dann haben wir noch starke Activirung durch Wasserstoffeinleiten erhalten. Es war interessant, dieselben Versuche mit Platin und Wasserstoff auszuführen; dabei zeigte sich, dass das Platin durch Einleiten von Wasserstoffgas in viel geringerem Maasse, wenn auch ebenfalls merklich, activirt wird.

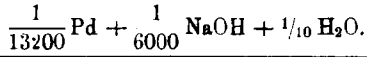


ohne H <sub>2</sub> -Behandlung		50' mit H <sub>2</sub> behandelt		50' mit H <sub>2</sub> behandelt	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	15.23	0	14.27	0	13.67
15	3.74	15	5.80	15	6.08
29	4.93	29	2.79	29	3.39

#### Lähmender und nachträglich activirender Einfluss von Kohlenoxyd.

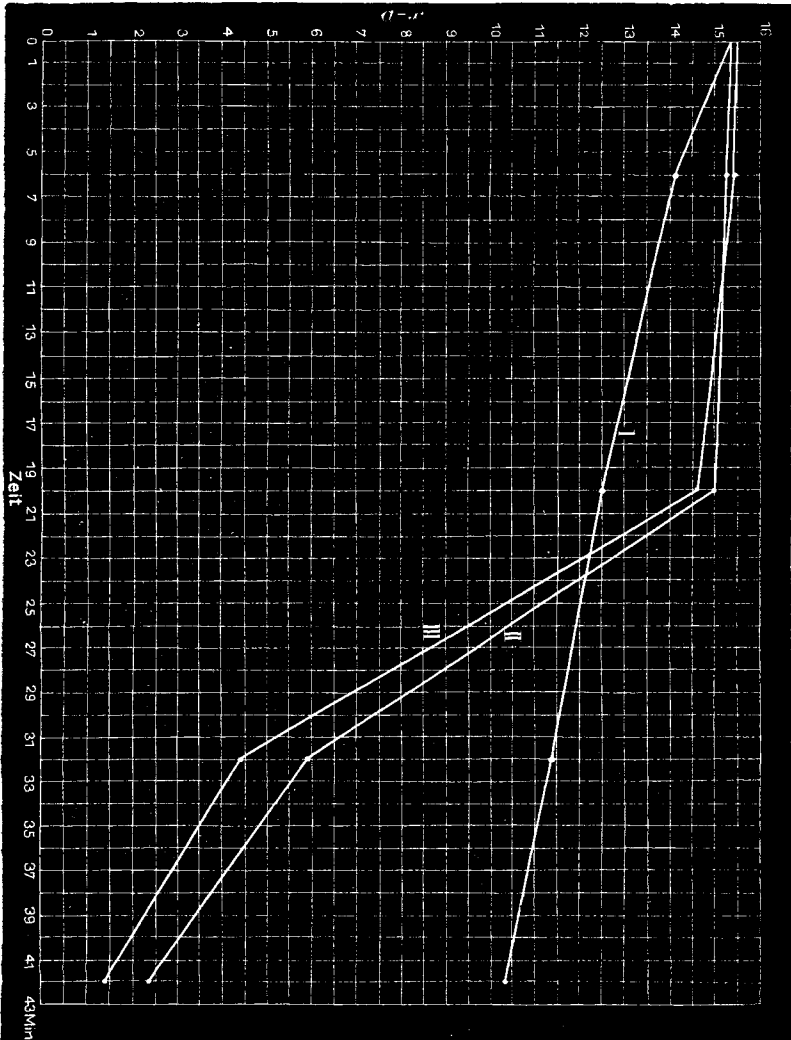
Schon Ikeda hat in Gemeinschaft mit dem Einen von uns (loc. cit.) gezeigt, dass die katalytische Wirkung des Platins auf Wasserstoffsperoxyd durch Behandlung mit Kohlenoxyd sehr stark gelähmt werden kann, dass aber in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd das Platin sich von dieser »Vergiftung« unter Verbrennung des Kohlenoxyds wieder »erholen« kann und dann sogar meistens viel activer wird als vorher. Genau dieselbe Erscheinung haben wir auch bei colloïdalem Palladium festgestellt, sodass eine 7 Minuten lang unter zweimaligem Umschütteln mit Kohlenoxydgas behandelte Palladiumflüssigkeit bei nachheriger Zugabe von Wasserstoffsperoxyd dieses in der ersten Zeit nur äusserst langsam zersetzte, worauf dann plötzlich die Zersetzung mit viel grösserer Geschwindigkeit einsetzte (»Erholung«) als im Nullversuch, bei dem das Palladium keine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd erfahren hatte.

<sup>1)</sup> Vergl. C. Hoitsema, Zeitschr. für physical. Chem. 17, 1 [1895].



ohne CO-Behandlung (Curve I)		7' mit CO behandelt (Curve II)		7' mit CO beh andelt (Curve III)	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	15.32	0	15.35	0	15.50
6	14.06	6	15.31	6	15.45
20	12.51	20	14.99	20	14.62
32	11.26	32	5.94	32	4.39
42	10.32	42	2.29	42	1.44

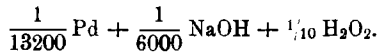
I. Nullversuch mit Palladium ohne CO-Behandlung.  
 II. Palladiumlösung mit Kohlenoxyd vorbehandelt.  
 III. Palladiumlösung mit Kohlenoxyd vorbehandelt.



Nach Vergiftung und Erholung wirkt also auch das Kohlenoxyd activirend auf das Palladium, wie man auch aus der Figur auf S. 807 ersieht, in welcher die Curven II und III im »Erholungsstadium« viel steiler abfallen als die Curve I des Nullversuches ohne CO. Dies kann wohl durch eine chemische Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Palladium unter Auflockerung desselben erklärt werden.

#### Lähmung der Palladiumkatalyse.

a) Jodzusatz: Gerade wie bei der Platinokatalyse erwies sich auch bei der Palladiumwirkung auf Wasserstoffsuperoxyd Jod als äusserst starker »Antikatalysator«<sup>1)</sup>. So wurde die Wirkung von  $\frac{1}{13200}$  Pd schon durch den Zusatz von  $\frac{1}{10000000}$  J in den folgenden Versuchen noch deutlich um 25 pCt. der Geschwindigkeitsconstante vermindert:



Nullversuch ohne Jod			+ $\frac{1}{10000000}$ J		
t	a-x	k	t	a-x	k
0	16.40		0	16.52	
21	13.33	0.0099	21	14.31	0.0068
39	11.12	0.0100	39	12.43	0.0073
60	8.91	0.0102	60	10.63	0.0073
82	6.95	0.0105	82	8.93	0.0075
108	5.24	0.0106	108	7.21	0.0077
125	4.27	0.0108	125	6.19	0.0078

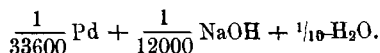
  

+ $\frac{1}{10000000}$ J			+ $\frac{1}{10000000}$ J		
t	a-x	k	t	a-x	k
0	16.68		0	16.60	
21	14.33	0.0072	21	14.28	0.0072
39	12.50	0.0074	39	12.57	0.0071
60	10.58	0.0076	60	10.80	0.0072
82	9.01	0.0075	82	9.12	0.0073
108	7.34	0.0076	108	7.42	0.0074
125	6.30	0.0078	125	6.43	0.0076

In jeder Versuchsreihe mit 30 ccm Mischung waren also nur je 4 Zehntausendstel mgr Jod vorhanden, die noch durch ihre verzögernde Wirkung erkannt wurden.

<sup>1)</sup> Vergl. Bredig, Elemente der chem. Kinetik in Spiro und Asher's Ergebn. d. Physiologie 1 [1], 134 [1902]; A. Titoff, Zeitschr. f. physikal. Chemie 45, 641 [1903].

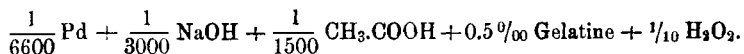
b) Schwefelwasserstoff zusatz. Es wurde ferner wie bei der Platinkatalyse ein stark lähmender Einfluss von Schwefelwasserstoff-zusätzen beobachtet, sodass, wie in den folgenden Versuchen gezeigt ist, die katalytische Wirkung von  $\frac{1}{33600}$  Pd im Liter durch Zusatz der äquivalenten Menge Schwefelwasserstoff sehr stark vermindert wurde.



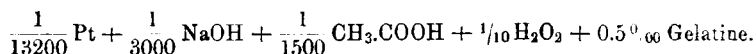
Nullversuche ohne H <sub>2</sub> S		+ $\frac{1}{33600}$ H <sub>2</sub> S		+ $\frac{1}{33600}$ H <sub>2</sub> S	
t	a-x	t	a-x	t	a-x
0	13.90	0	13.95	0	13.95
27	12.74	27	13.90	27	13.90
41	12.24	41	13.91	40	13.90
55	11.66	55	13.88	55	13.80
67	11.12	67	13.87	66	13.77
91	10.35	91	13.83	91	13.66

Dass es sich hier offenbar um chemische Wirkung zwischen dem zugesetzten S und dem Palladium handelt, geht daraus hervor, dass zur Erzielung von erheblichen Lähmungserscheinungen die zugesetzte Menge S nach unseren Versuchen um so grösser sein musste, je grösser die Menge des vorhandenen Palladiums war.

c) Sublimatzusatz. Bei der Palladiumkatalyse in schwach saurer Lösung unter Gelatinezusatz erwies sich Quecksilberchlorid ebenfalls als lähmend, aber bei weitem nicht so stark wie bei der Platinkatalyse in den Arbeiten von v. Berneck, Ikeda und Ernst (loc. cit.) festgestellt worden ist. So zeigte in nachfolgenden Versuchen  $\frac{1}{1000}$  HgCl<sub>2</sub> eine Herabsetzung der Constante für  $\frac{1}{6600}$  Pd, welche viel geringer ist als die Inactivirung der halben Menge Platin durch die ebenfalls halbe Menge Sublimat.



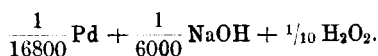
Nullversuche ohne HgCl <sub>2</sub>			+ $\frac{1}{1000}$ HgCl <sub>2</sub>			+ $\frac{1}{1000}$ HgCl <sub>2</sub>		
t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	17.57		0	17.29		0	16.36	
35	15.55	0.00349	35	16.88	0.00068	35	16.06	0.00053
64	13.30	0.00434	64	16.25	0.00097	64	15.45	0.00089
94	11.55	0.00446	94	15.85	0.00092	94	14.95	0.00096
125	9.95	0.00455	125	15.35	0.00095	125	14.46	0.00099
149	8.89	0.00457	149	14.84	0.00102	149	14.07	0.00101
170	7.90	0.00470	170	14.50	0.00103	170	13.80	0.00100



Nullversuche ohne HgCl <sub>2</sub>			+ $\frac{1}{2000}$ HgCl <sub>2</sub>			+ $\frac{1}{2000}$ HgCl <sub>2</sub>		
t	a-x	k	t	a-x	k	t	a-x	k
0	12.58		0	15.89?		0	16.79	
10	11.09	0.0126	31	15.86		31	16.59	0.00039
33	7.45	0.0159	54	15.59	0.00076	54	16.13	0.00075
62	6.02	0.0119	83	15.28	0.00073	83	16.00	0.00058
74	5.23	0.0119	95	15.16	0.00071	95	15.87	0.00059
89	4.48	0.0116	110	15.00	0.00071	110	15.82	0.00054

d) Zusatz von Blausäure. Gerade wie beim Platin wird auch beim Palladium dessen katalytische Wirkung durch Spuren von Blausäure merklich herabgesetzt, doch scheint diese Wirkung der Blausäure auf Palladium in schwach alkalischer Lösung geringer zu sein als auf Platin. Die Versuche über diesen Unterschied sind noch nicht abgeschlossen.

e) Arsenwasserstoffzusatz. Ebenso wie das Platin wird auch das Palladium durch Einleiten von Arsenwasserstoff katalytisch unwirksamer, wie nachfolgender Versuch zeigt:



Nullversuch			+ AsH <sub>3</sub> eingeleitet		
t	a-x	k	t	a-x	k
0	13.35		0	13.57	
26	9.42	0.013	26	13.20	0.00106
41	7.88	0.013	40	13.06	0.00097
64	5.61	0.014	63	12.75	0.00099
82	4.47	0.013	81	12.50	0.00101
94	3.90	0.013	93	12.33	0.00103
125	2.82	0.012	124	12.00	0.00152

Wir sehen also, dass in grossen Zügen bei der Palladiumkatalyse dieselben Erscheinungen sich bieten wie bei der Platin-, Gold- und Enzym-Katalyse, welche sich nur hin und wieder in ihrer Ausprägung unterscheiden.

Januar 1904.