

Lösung von Kaliumplatinchlorür nicht unzersetzt concentrirt werden. Die Concentration kann allerdings, wie ich gefunden habe, im Vacuum ohne Zersetzung vor sich gehen. Diese Operation ist jedoch immerhin umständlich. Mittlerweile hat Vèzes¹⁾ gefunden, dass Kaliumplatinchlorid durch Kochen mit Kaliumoxalat, zu äquimolekularen Mengen, in Kaliumplatinchlorür übergeführt werden kann; man hat dadurch eine bequeme Methode zur Darstellung von diesem und analogen Salzen kennen gelernt. Dennoch hat man dabei gewissermaassen den Kern des Pudels nicht getroffen. Die Reaction ist nämlich eine katalytische und vollzieht sich überhaupt nicht in reinen Platinlösungen. Ich vermuthete anfangs, dass Eisen hier als Katalysator fungirte. Der Versuch bestätigte aber diese Annahme nicht. Der Katalysator ist Iridium, wie aus dem folgenden Experiment hervorgeht. 500 g reines Kaliumplatinchlorid wurden 12 Stunden mit 5 L Wasser und der berechneten Menge Kaliumoxalat zum Sieden erhitzt. Die Lösung behielt während der ganzen Zeit die Farbe des Kaliumplatinchlorids. Es wurden nun 20 ccm einer 10-procentigen Platinchloridlösung, die iridiumhaltig war, zugesetzt. Augenblicklich fing Kohlensäureentwicklung an, und nach Verlauf von wenigen Stunden war die Reaction vollendet. Bei Anwesenheit von erheblichen Mengen Iridium wird die Kohlensäureentwicklung sogar stürmisch. Die ganze Reaction dürfte wohl als eines der schönsten Experimente zur Illustration von katalytischen Wirkungen angesehen werden können.

208. Max Bodenstein: Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. Stock und Guttman über die katalytische Zersetzung des Antimonwasserstoffs²⁾.

(Eingegangen am 25. März 1904.)

Im vierten Heft des laufenden Jahrgangs dieser Berichte machen die HHrn. Stock und Guttman Mittheilung über eine Reihe von Messungen, die sich mit der allmählichen Zersetzung des von ihnen dargestellten Antimonwasserstoffs beschäftigen. An die Versuche knüpfen sie Erörterungen allgemeiner Art über heterogene katalytische Reactionen, für deren Theorie sie aus einer weiteren Fortsetzung dieser Untersuchung werthvolle Beiträge erhoffen. Eine durchgeführte Berechnung ihrer Messungsergebnisse haben die Verfasser nicht unternommen, sie geben nur in Curven und Tabellen dieselben wieder, und das interessanteste Resultat derselben ist, dass die Geschwindigkeit des Vorgangs im allgemeinen zuerst steigt mit

¹⁾ Chem. Centralbl. 1899, I, 18.

²⁾ Diese Berichte 37, 901 [1904].

steigender Umsetzung, dass also die Reactions-Curven eine *S*-förmige Gestalt besitzen.

Ein solches Verhalten ist an sich nicht überraschend. Das durch die Reaction gebildete Antimon katalysirt den Zerfall des Antimonwasserstoffs, die Menge des Katalysators wächst durch das Fortschreiten der Reaction selbst, und damit wächst wieder die Geschwindigkeit. Der untersuchte Vorgang ist ein Fall der »Autokatalyse«, und zwar ein solcher, in dem der Autokatalysator durch den Vorgang entsteht. Die Theorie dieses Falles ist schon lange von Ostwald¹⁾ gegeben worden; ganz kürzlich ist auch in homogenem System ein derartiger Fall systematisch von Schilow²⁾ durchgemessen worden. Qualitativ sind derartige Verhältnisse bei heterogenen Gasreactionen beobachtet worden von Cohen³⁾ am Arsenwasserstoff und von mir⁴⁾ am Selenwasserstoff. Aber niemals sind im heterogenen System solche Messungen so zahlreich angestellt worden, und es hat wohl Niemand angenommen, dass eine derartige Reaction so regelmässig verlaufen könnte, dass sie einer ganz systematischen Berechnung zugänglich ist.

Das ist nun bei den Versuchen der HHrn. Stock und Guttman thatsächlich der Fall, und ich möchte darauf hinweisen, dass dieselben ein ganz ausgezeichnetes Beispiel von Autokatalyse darstellen. Die zur Berechnung nöthige Annahme ist die, dass die Geschwindigkeit der Reaction proportional ist der Concentration des Gases $(a - x)^5$ und der Menge des Katalysators. Von diesem ist ein, in reinen Glasgefässen sehr kleines, aber immer merkliches Quantum (m) vorhanden (oder, was auf dasselbe herauskommt, die Reaction geht sehr langsam auch ohne Katalysator), zu dem sich durch die Reaction das Quantum x addirt. Demnach haben wir

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (m + x)(a - x) \quad \text{oder integriert}$$

$$k = \frac{1}{(m + a) \cdot t} \cdot \ln \frac{m + x}{m} \cdot \frac{a}{a - x}$$

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch II, 2, 264.

²⁾ Schilow, Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 664 [1903]; auch ein zweiter diese Berichte 36, 2735 [1903].

³⁾ Cohen, Zeitschr. für physikal. Chem. 20, 303 [1896] und 25, 483 [1898].

⁴⁾ Bodenstein, Zeitschr. für physikal. Chem. 29, 428 [1899].

⁵⁾ a die Anfangsconcentration des Gases; x die umgesetzte Menge. Die HHrn. Stock und Guttman bezeichnen im Gegensatz zu diesem in der chemischen Kinetik ganz allgemein gebräuchlichen Verfahren mit x die noch nicht umgesetzte Menge (Seite 910). Dass das statthaft ist, ist natürlich nicht zu bestreiten, aber die Gefahr von Missverständnissen ist hierbei sehr gross.

Die Constante m lässt sich rechnerisch ableiten — aber die vorhandenen Versuchsdata sind dazu nicht ausreichend; sie lässt sich aber auch leicht durch Probiren finden. Für die Tabelle 4 (Seite 911) der HHrn. Stock und Guttman ist beispielsweise $m = 200.0$ geeignet, wenn a und x in Millimetern Quecksilber ausgedrückt werden

$$(a = p_{\infty} - p_0; \quad x_t = p_{\infty} - p_t).$$

Man erhält dann folgende Data:

Tabelle I (Tabelle 4 von Stock und Guttman).

$$p_0 = 811.9; \quad p_{\infty} = 1208.5; \quad a = 391.6; \quad m = 200.0.$$

t	$p_{\text{corr.}}^1)$	$k \times 10^6$	t	$p_{\text{corr.}}$	$k \times 10^6$
0	811.9	—	16	980.3	124
2	831.9	125	18	999.3	123
4	850.5	119	20	1017.9	123
6	873.5	124	22	1034.0	122
8	895.1	124	24	1050.9	122
10	916.5	124	36	1133.6	126
12	939.0	125	48	1182.7	134
14	959.6	124	60	1201.5	179

Die Werthe von k sind bis $t = 36$ (82 pCt. Umsetzung) vollkommen constant²⁾, ganz am Ende steigen sie merklich. Bis 80 pCt. stellt jedenfalls die Formel den Versuch vorzüglich dar.

Da nun m der vor Beginn des Versuchs vorhandenen Menge des Katalysators proportional ist, die Anfangsgeschwindigkeit (für $x = 0$) aber derselben Grösse proportional sein muss, so muss man aus diesem $m = 200$ und den Anfangsgeschwindigkeiten ($\gg V \ll$ für $t = 0$) für die anderen Reihen passende Werthe von m berechnen können. So erhält man:

¹⁾ Nach Stock und Guttman wegen der Abweichung von den Gasgesetzen corrigirt.

²⁾ k ist hier, wie gewöhnlich, berechnet von $t = 0$ bis $t = t_n$. Stock und Guttman bemerken sehr richtig, dass diese Art der Berechnung die Abweichungen des beobachteten Reactionsverlaufs vom berechneten nicht so deutlich hervortreten lässt, als die Berechnung jeweils von t_n bis t_{n+1} (vergl. hierzu Senter, Zeitschr. für physikal. Chem. 44, 257 [1903]). Aber sie ist viel bequemer und genügt vollkommen, wenn man sich bewusst bleibt, dass bei ihr einer mässigen Aenderung der berechneten k ein erheblicherer Unterschied zwischen Versuch und Rechnung entspricht. Auf Seite 1364 habe ich in Tabelle 5 (der empfindlichsten) die k auch von t_n bis t_{n+1} gerechnet und zum Vergleich neben die anderen gestellt.

Tabelle 2.

No. der Tabelle	auf Seite	»V«	m	m/V
4	911	0.024	200.0	8333
1	909	0.063	524.8	8333
2	910	0.060	500.0	8333
3	911	0.032	266.7	8333

Für Tabelle 5 lässt sich ein m-Werth so nicht ermitteln, da V für t = 0 nicht mit hinreichender Sicherheit bestimmbar ist; für diese sowie für die aus Curve IV, Seite 907¹⁾ abnehmbare Reihe habe ich m durch Probiren gefunden, aus diesen umgekehrt mit obigem Factor m/V = 8333 »V« für t = 0 berechnet, die sich den für spätere Zeiten beobachteten gut anschliessen (für Tabelle 5 V = 4/8333 = 0.00048, für Curve IV V = 1.2/8333 = 0.00014).

So erhält man folgende Reihen:

Tabelle 3²⁾.

Tabelle 1		Tabelle 2		Tabelle 3		Tabelle 5		
m = 524.8		m = 500.0		m = 266.7		m = 4.0		
t	k × 10 ⁶	t	k × 10 ⁶	t	k × 10 ⁶	t	k × 10 ⁶	k ³⁾
2	121	2	114	2.5	104	48	96	96
4	123	4	112	4.5	106	72	104	119
6	122	6	111	6	102	96	103	98
8	118	8	107	8	103	144	96	85
10	119	10	105	10	103	168	96	101
12	122	12	103	12	102	192*	99	121
16	125	14	103	16	102	216	102	120
20	130	16	103	20	102	Curve IV ⁴⁾ m = 1.2		
24*	137	18	103	24	103			
30.4	155	20	105	28	105	48	126	
36	161	22	106	32	106	72	133	
		24	108	36*	109	96	132	
		28*	115	48	119	120	127	
		32	123			144	125	
		36	129			168*	133	
		40	137					

1) Curve IV ist thatsächlich nicht, wie wohl versehentlich angegeben, identisch mit Tabelle 5.

2) Der Zeitpunkt, vor welchem die Umsetzung 90 pCt. erreicht, ist durch * angedeutet.

3) cf. Seite 1363, Fussnote 2, am Ende.

4) Der Gesamtumsatz, aus der Curve nicht ablesbar, ist wie bei den anderen Reihen zu etwa 400 mm angenommen worden.

Bis gegen 90 pCt. Umsetzung, in den Reihen mit geringer Geschwindigkeit (Tabelle 5 und Curve IV) sogar noch weit darüber hinaus, stimmen Versuch und Rechnung innerhalb der einzelnen Reihen vorzüglich mit einander. Von einer Reihe zur anderen sollte k (die Geschwindigkeit für die Katalysatormenge 1) auch constant sein. Die kleinen Schwankungen können rechnerisch auf seine grosse Empfindlichkeit gegen kleine Aenderungen von m , experimentell auf Verwendung verschiedener, nicht ganz gleich geformter Gefässe in den verschiedenen Reihen zurückgeführt werden.

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ist aber noch einer weiteren Prüfung fähig. Die Gleichung $dx/dt = k(m+x)(a-x)$ ergibt für alle Fälle, wo $a > m$, ein Maximum¹⁾ von dx/dt , und zwar ist der Werth von x , bei dem dieses eintritt, gegeben durch

$$x_{\max} = \frac{a - m}{2}.$$

Ein solches Maximum, ein Wendepunkt der S-förmigen Curve, ist also zu erwarten für die Reihen Tabelle 3, 4, 5 und Curve IV, und zwar bei

	T 3	T 4	T 5	C IV
x_{\max}	64.2 mm	85.7 mm	187.6 mm	49.8 pCt.
p_{corr} für x_{\max}	830.9 »	897.6 »	950.1 »	—

Die Versuche ergeben ein Maximum für $\frac{dp}{dt}$ für T 3 zwischen $p = 823.6$ und 840.9 ; T 4 = 873.5 und 895.1 ; T 5 = 874.2 und 1013.2 , und zwar nach der Curve etwa in der Mitte zwischen beiden; für C IV stimmt ein Maximum bei 50 pCt. Zersetzung ebenfalls mit dem Curvenbild überein, während andererseits bei den Versuchen T 1 und T 2 ($a < m$) $\Delta p/\Delta t$ ohne Maximum von Anfang an fällt — also auch in dieser Beziehung genügt der verwendete Rechnungsmodus vollkommen.

Dass nun die benutzte Formel die Versuche so gut darstellt, ist im höchsten Grade merkwürdig; denn da zweifellos die Oberfläche des Antimons katalytisch wirkt, so wäre zu erwarten, dass die Geschwindigkeit dieser nicht der Masse proportional sei, und nach einer Formel

$$dx/dt = k \cdot (m + x^2)(a - x)$$

verliefe. Eine solche Formel gestattet in sehr befriedigender Weise, die Reihen mit grossem m darzustellen, aber sie versagt bei der weit empfindlicheren Tabelle 5, selbst wenn man hier $m = 0$ setzt, und somit dem x die höchstmögliche Wirksamkeit zuschreibt. Vereinbar

¹⁾ Ostwald, l. c. und Schilow, l. c., wo sich die erste experimentelle Prüfung der Beziehung für $m = 0$ im homogenen System findet.

ist die durch die Berechnungen constatirte directe Proportionalität zwischen Masse des abgeschiedenen Antimons und seiner katalytischen Wirksamkeit aber doch ganz wohl mit der Vorstellung, dass die Oberfläche allein katalysirt. Man muss annehmen, dass sich das Antimon in sehr vielen, sehr kleinen Theilchen absetzt; dann ist es auch statthaft, mit mittleren Korngrössen und mittleren Oberflächen zu rechnen, und dann erscheint es auch plausibel, dass ein derartiger Vorgang so unerwartet regelmässig sich abspielt.

Widersprüche gegen diese Auffassung finde ich in den Mittheilungen der HHrn. Stock und Guttmann keine; einige Umstände, die dazu stimmen, wären die Verringerung der Wirksamkeit durch Stehen im Vacuum (Uebergang der kleinen Krystalle in die grossen), vielleicht die Erhöhung der k gegen Ende (geringere absolute Abscheidungsgeschwindigkeit) ausser bei den Versuchen, wo von vornherein diese Geschwindigkeit klein ist (Tabelle 5, Curve IV) und dergl.

Dass diese Auffassung nicht die einzige, mit den Versuchsergebnissen vereinbare ist, braucht kaum betont zu werden, ebensowenig, wie dass die Versuche vorläufig noch nicht den mindesten Aufschluss darüber geben, ob eine chemische Reactionsgeschwindigkeit oder eine Diffusionsgeschwindigkeit die gemessene Grösse ist, da diese Annahmen unter gleich plausiblen Voraussetzungen beide zu dem durch die Versuche ermittelten Resultat führen, dass bei constanter Katalysatormenge die Geschwindigkeit der Concentration des Antimonwasserstoffs in der Gasphase proportional ist.

Ueberhaupt scheint es mir nicht eben leicht, bei einer derartigen Reaction sichere Kriterien für eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten beizubringen. Die HHrn. Stock und Guttmann haben noch keine Messungen über die Temperaturcoefficienten der Reaction mitgetheilt, der, wenn auch nicht mit Sicherheit, so doch am ehesten noch mit grosser Wahrscheinlichkeit eine Entscheidung zu geben imstande sein würde. Da die Zersetzungsgeschwindigkeiten von Phosphor- und Arsen-Wasserstoff grosse Temperaturcoefficienten besitzen und somit wahrscheinlich chemischen Vorgängen entsprechen, halte ich es auch für die hier studirte Reaction wahrscheinlich, dass sie ebenfalls in diese Gruppe gehört. Denn die Analogie zwischen beiden ist die denkbar weitgehendste; auch die in dieser Mittheilung dargelegte Geschwindigkeitsgleichung lässt sich verwenden sowohl für die von van't Hoff¹⁾ wie für die später von Cohen²⁾ mitgetheilten Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs. Dass wenn m

¹⁾ Etudes de dynamique chimique, pg. 83.

²⁾ Die betreffende Reihe ist mitgetheilt in Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 304—305 [1896] und 25, 490—491 [1898].

gegen x gross wird — in einem längere Zeit gebrauchten Gefäss — die Gleichung in die gewöhnliche der Reactionen erster Ordnung übergeht, ergibt ein Blick auf die Gleichung direct; aber sie stellt auch Cohen's Versuch vor Erreichung des stationären Zustandes ebenso gut dar wie die hier mitgetheilten. Die Werthe für $k \times 10^6$ sind ($m = 280$, $a = 1/2 \cdot p_0 = 370.0$)

$t =$	3.5	4.5	6.5	7.5	9	10.5	12	15
$k \times 10^6 =$	105	107	118	112	113	113	112	112

x_{\max} (Wendepunkt der Curve) berechnet bei $p = 791.4$ mm; gefunden zwischen 792.1 und 817.9.

Ob es nun aber gelingen wird, der Zersetzung des Antimonwasserstoffes in der einen oder anderen Kategorie einen bestimmten Platz zuzuweisen — jedenfalls dürfen wir von der angekündigten weiteren Bearbeitung der Angelegenheit werthvolle Bereicherung unserer Kenntnisse über solche heterogenen Gasreactionen erwarten. Dabei glaube ich allerdings im Gegensatz zu den HHrn. Stock und Guttmann nicht, dass »nur der Erfolg zeigen kann, welche der beiden Reactionen, die Knallgaskatalyse oder die Zersetzung des Antimonwasserstoffes geeigneter ist für das Studium der Reactionsgeschwindigkeit bei derartigen heterogenen Gasreactionen«. Sicherlich ist ein Fortschritt unseres Wissens gerade bei diesen complicirten Vorgängen nicht durch die eine oder die andere Untersuchung zu erbringen, sondern nur durch eine möglichst grosse Anzahl, so verlockend es manchmal sein mag, die im einzelnen Falle gewonnenen Resultate zu verallgemeinern.

Damit komme ich zu den Bemerkungen, welche die Verfasser am Schluss ihrer Abhandlung meiner Arbeit über die Knallgaskatalyse durch Platin¹⁾ gewidmet haben, und auf welche ich noch mit einigen Worten eingehen möchte. Sehr einleuchtend ist mir die Annahme einer absorbirten Gashaut auf dem (»trockenen«) Platin (S. 913 unten). Sie ist in der That im höchsten Maasse geeignet zur Deutung der beobachteten Erscheinungen, aber nicht im Gegensatz zu der von mir benutzten Vorstellung vom Wasserdampf-»Wind«, sondern im Verein mit ihr. Denn sie lässt die einzige, in meinen Versuchen bisher nicht plausible Thatsache verständlich erscheinen, dass bei geänderter Aussentemperatur die Wirksamkeit des Platins ihren absoluten Betrag nach noch variirt.

Dagegen bin ich mit einigen weiteren Vorschlägen und Aeusserungen nicht einverstanden: weitere Versuche über den Gegenstand

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 46, 725 [1903].

halte ich zur Zeit für ganz unnütz¹⁾; dass alle gemessenen Geschwindigkeiten stark durch Convection gestörte Diffusionsgeschwindigkeiten sind, ist wohl sicher nachgewiesen, ebenso dass ihnen gegenüber die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten sehr gross sind. Dies aber sind zweifellos die interessanten und merkwürdigen, und eben wegen ihrer Grösse werden wir sie nicht weiter verfolgen können als es bisher geschehen ist.

Weiter: meine »nach der alten Formel der monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeiten berechneten Geschwindigkeitscoëfficienten lassen . . . nur sehr schwierig die wirkliche Geschwindigkeitszunahme beurtheilen«. Ich habe überall die originalen Versuchsdaten mitgetheilt, aus denen man ohne jede Schwierigkeit die von t_n bis t_{n+1} berechneten Geschwindigkeiten abnehmen kann.

Endlich habe ich nicht nur aus der Temperatur des Kühlwassers auf eine etwaige Temperaturerhöhung am Platin geschlossen, ein Vorwurf, den man aus dem Wortlaut auf S. 915 herauslesen muss, sondern ich habe das viel empfindliche Characteristicum der Reaktionsgeschwindigkeit im Verein mit der Temperatur des Kühlwassers zur Beurtheilung der Frage verwendet²⁾.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

209. W. Marckwald: Ueber asymmetrische Synthese.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März 1904.)

In dem soeben ausgegebenen Hefte dieser »Berichte« beanstanden die HHrn. J. B. Cohen und T. S. Patterson auf Seite 1012 die Bezeichnung der von mir kürzlich³⁾ durchgeführten Synthese der optisch-activen Valeriansäure als »asymmetrische Synthese«. Ich sehe mich dadurch um so mehr veranlasst, auf den Gegenstand zurückzukommen, als mir gegenüber privatim von einigen Fachgenossen ähnliche Bedenken bereits früher geltend gemacht worden sind.

¹⁾ Speciell die auf S. 914 unten vorgeschlagenen Messungen würden an sich leicht durchführbar sein: bei Sauerstoffüberschuss ändert das Platin seine Wirksamkeit nicht. Auch sonst ist es mit der Constanz meines Katalysators ausser bei den Vergiftungsversuchen nicht so »schwach bestellt«, dass die Beobachtung irgend einer der vorhandenen Thatsachen unmöglich gewesen wäre.

²⁾ Die obigen Darlegungen sollen bald in etwas erweiterter Form auch in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen.

³⁾ Diese Berichte 37, 349 [1904].