

mediär gebildetem, schwarzen Antimon ist die »Vergiftung« nicht zurückzuführen; Spiegel von schwarzem Antimon werden durch Sauerstoff nicht verändert.

7. An einem Antimonspiegel von konstanter Wirksamkeit wächst die relative Zersetzungsgeschwindigkeit mit sinkender Antimonwasserstoffkonzentration; sie ist bei 25° etwa der Wurzel aus der Antimonwasserstoffkonzentration umgekehrt proportional.

### 81. Alfred Stock und Max Bodenstein: Zur Theorie der Antimonwasserstoff-Zersetzung.

(Eingegangen am 24. Januar 1907; vorgelegt in d. Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Die in der vorstehenden Mitteilung niedergelegten Messungsergebnisse haben uns in gemeinsamer Diskussion zu einer außerordentlich einfachen theoretischen Deutung des Ganges der Antimonwasserstoffzersetzung geführt.

Nach den neuesten Veröffentlichungen<sup>1)</sup> gelten zweifellos für die Adsorption von Gasen an festen Stoffen dieselben Gesetze wie für die aus experimentellen Gründen eingehender studierte Adsorption gelöster Substanzen<sup>2)</sup>; die aus dem Gasraum adsorbierten Mengen sind bei niederen Drucken relativ größer als bei höheren. Allgemein ist die adsorbierte Menge

$$M = \alpha C^p,$$

wo  $C$  die Gaskonzentration,  $\alpha$  und  $p$  zwei von der Art der untersuchten Stoffe und der Temperatur abhängige Konstanten sind.  $p$  ist kleiner als 1<sup>3)</sup>, dem es sich für hohe Temperaturen nähert, d. h. die Konzentration in der adsorbierten Schicht wird in der Hitze der Konzentration im Gasraum proportional. Nimmt man nun an, daß der Antimonwasserstoffzerfall in einer Reaktion des adsorbierten Antimonwasserstoffes an der Antimonoberfläche besteht, und daß die in der

<sup>1)</sup> Vergl. Travers, Proc. of the Royal Soc., Series A, **78**, 9 [1906] und die Berechnung der früheren Arbeiten durch Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, **3**, 217 [1906].

<sup>2)</sup> Eine Übersicht über dieses Gebiet gibt H. Freundlich, Ztschr. für phys. Chem. **57**, 385 [1906].

<sup>3)</sup>  $p$  ist nach Travers für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  durch Kohle 0.2 bei 78°, 0.33 bei 0°, 0.5 bei 100°.

Zeiteinheit zerfallende Menge der Masse der adsorbierten Schicht proportional ist<sup>1)</sup>, so ist der in der Zeiteinheit zersetzte Anteil

$$V = k' \frac{a \cdot C^p}{C} = \frac{k}{C^{1-p}};$$

d. h. das Verhältnis der Zersetzungsgeschwindigkeiten in den Zeitpunkten  $t_2$  und  $t_1$ , das wie in der vorigen Abhandlung  $\mathcal{A}$  genannt sei, wird

$$\mathcal{A} = \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \frac{k}{C_{t_2}^{1-p}} \cdot \frac{C_{t_1}^{1-p}}{k} = \left( \frac{C_{t_1}}{C_{t_2}} \right)^{1-p}.$$

Setzt man für  $t = 0$  wie früher  $V_0 = 1$ , so ist

$$\mathcal{A} = \frac{1}{C_t^{1-p}}.$$

Diese Beziehung besteht, wie Fig. 4 der vorhergehenden Mitteilung zeigt, in der Tat mit aller durch die Versuchsfehler begrenzten Genauigkeit. Es ist in unserem Falle  $p$  ungefähr  $= 0.5$ ; noch besseren Anschluß an die Messungen ergibt ein etwas größerer Wert, etwa  $p = 0.6$ .

Ein allgemeinerer Überblick ist möglich, wenn man statt des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten die absoluten zersetzten Antimonwasserstoffmengen in die Rechnung einführt.

Wir erhalten dann  $\frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = k \cdot C^p$  oder  $-\frac{dC}{dt} = k C^p$  mit dem Integral  $k = \frac{1}{(1-p)(t_2 - t_1)} \cdot (C_1^{1-p} - C_2^{1-p})$ .

Für  $p$  benutzen wir den Wert 0.6, wobei ein durchgehends vorzüglicher Anschluß an die Messungen erzielt wird. Die folgende Zusammenstellung mag dies für die Versuche der Tabelle 1 der vorigen Abhandlung zeigen.

Tabelle 1.  
Reihe B.

t	$C_{\text{korr.}}^2)$	k	t	$C_{\text{korr.}}$	k
0	1.000		24	0.175	
1	0.957	0.044	25	0.156	0.056
2	0.912	0.047	26	0.138	0.057
3	0.870	0.045	27	0.122	0.055
4	0.828	0.048	28	0.108	0.052
23	0.196	0.057 0.058			

<sup>1)</sup> Wie es H. Freundlich in der genannten Arbeit für Reaktionen in Lösungen tut (loc. cit., S. 459).

<sup>2)</sup> Da die Anfangskonzentration hier in allen Reihen praktisch gleich ist, so kann sie gleich 1 gesetzt werden.

## Reihe C.

t	C <sub>korr.</sub>	k	t	C <sub>korr.</sub>	k
0	1.000		14	0.359	
1	0.940	0.062	15	0.327	0.057
2	0.884	0.059	16	0.295	0.064
3	0.830	0.060	17	0.266	0.062
4	0.779	0.058	18	0.238	0.064
5	0.731	0.057	19	0.212	0.064
6	0.683	0.059	20	0.189	0.060
7	0.637	0.059	21	0.166	0.065
8	0.592	0.060	22	0.144	0.067
9	0.549	0.061	23	0.123	0.069
10	0.509	0.058	24	0.108	0.056
11	0.467	0.065	25	0.093	0.059
12	0.428	0.062	26	0.080	0.057
13	0.392	0.064			

## Reihe D.

t	C <sub>korr.</sub>	k
0	1.000	
1	0.940	0.062
2	0.882	0.061
3	0.827	0.061
4	0.768	0.067

In Reihe B steigen also -- entsprechend der Zunahme des Katalysators<sup>1</sup> die k-Werte noch etwas an, aber die letzten Zahlen von B schließen sich aufs beste an die ersten von C an, und in der Reihe C ist ein minimales Steigen nur noch in den ersten Stadien zu bemerken, wiederum infolge der gesteigerten Katalysatorwirkung, wie aus der analogen Zunahme der ersten Werte von D gegenüber den ersten von C zu erkennen ist.

1) Den Einfluß der wachsenden Katalysatormenge auf die Geschwindigkeit der Antimonwasserstoffzersetzung habe ich früher nach den Ergebnissen der Versuche von Stock und Guttmann zu berechnen versucht (diese Berichte **37**, 1361 [1904] und Ztschr. für phys. Chem. **49**, 41 [1904]). Natürlich werden diese Berechnungen modifiziert durch die nun gefundene Tatsache, daß die Geschwindigkeit der 0,6ten Potenz der Gaskonzentration proportional ist, nicht der ersten. Eine Neuberechnung ergab indes, daß auch eine Gleichung  $\frac{dx}{dt} = k(m+x)^n$ , ( $n = 0,6$  bei passender Wahl von m die Versuche ebenso gut wiedergibt, und zwar diejenigen mit großem m sowohl mit  $n = 1$  wie mit  $n = \frac{2}{3}$ , die mit kleinem m dagegen nur mit  $n = 1$  oder sehr nahe 1, nicht mit  $n = \frac{2}{3}$ , genau wie früher.

Bodenstein.

Völlig frei von diesen, auch hier nur noch eben zu erkennenden, Veränderungen des Katalysators sind die Versuche der Tabellen 8 bis 13 der vorigen Abhandlung, wo zwischen den einzelnen kurzen Reihen keine Reaktion stattfand, die den Katalysator hätte vermehren können. Als Beispiel sei die Tabelle 11 nach der benutzten Gleichung berechnet:

Tabelle 2.

t	C <sup>1)</sup>	k	t	C	k	t	C	k
0	395.3		0	155.7	0.49	0	400.9	
16	187.3		1	145.5	0.53	1	382.4	0.53
17	175.9	0.51	2	135.5	0.53	2	363.5	0.55
18	164.6	0.52	3	125.7	0.53	3	345.9	0.55
19	153.8	0.52		Mittel	0.52		Mittel	0.54
	Mittel	0.52						

Eine ganz entsprechende Konstanz der k-Werte weisen die anderen, in der vorhergehenden Mitteilung wiedergegebenen, sowie alle weiteren in den Dissertationen von Gomolka und Heynemaun niedergelegten Versuchsreihen auf, und es gibt daher die vorzügliche Übereinstimmung zwischen Messungen und Berechnung der ja auch im übrigen sehr plausiblen Annahme, daß sich der Antimonwasserstoffzerfall in der vom Antimon adsorbierten Schicht, proportional deren Masse, abspiele, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Wir haben es offenbar im vorliegenden Falle mit einer langsamen chemischen Reaktion zu tun, der ein ungleich schneller verlaufender physikalischer Vorgang, die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, vorausgeht. Den »chemischen« Charakter der Reaktion beweist der hohe Temperaturkoeffizient der Zerfallsgeschwindigkeit<sup>2)</sup>. Die nachherige Diffusion des entstehenden Wasserstoffes in den Gasraum erfolgt augenscheinlich ebenso wie die vorhergehende Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes so schnell, daß die Reaktion dadurch nicht merklich beeinflusst wird.

Die adsorbierten Gasmengen hängen von der Oberflächenspannung und daher von der Form der adsorbierenden Flächen ab, wie durch

<sup>1)</sup> Da die Anfangskonzentrationen der einzelnen Reihen hier stark wechseln, so dürfen sie natürlich nicht wie oben gleich 1 gesetzt werden. Es ist für C der Wert  $p_{\infty} - p_t$  gesetzt worden, die Konzentration daher in der Einheit 2 mm Hg ausgedrückt. Um diese k auf die der Tabelle 1 zu beziehen, müssen sie mit  $\left(\frac{400}{1}\right)^{0.4}$  dividiert werden.

<sup>2)</sup> der noch etwas größer ausfallen würde, wenn man die, allerdings den Analogien nach (cf. Travers, l. c.) geringe Abnahme des Adsorptionskoeffizienten ( $\alpha$ ) mit steigender Temperatur berücksichtigte.

das Experiment bestätigt werden konnte (vergl. den letzten Teil der vorhergehenden Mitteilung). Die Hemmung der Reaktion durch Sauerstoff ist auf die Oxydation entweder des adsorbierten Antimonwasserstoffes selbst oder eines unbeständigen primären Zerfallsproduktes, vielleicht gelben Antimons, zurückzuführen.

Wie groß die adsorbierten Antimonwasserstoffmengen ihrem absoluten Betrage nach sind, ist für die Deutung des Zersetzungsvorganges gleichgültig. Experimentell werden sie sich kaum nachweisen lassen; denn der Druck nach Beendigung des Antimonwasserstoffzerfalles war immer genau  $\frac{3}{2}$  des korrigierten Anfangsdruckes. Doch soll diese Frage noch mit günstigerem Verhältnis zwischen Antimonfläche und Gefäßvolum geprüft werden.

Es liegt nahe, die Ergebnisse dieser Arbeit mit den früheren Messungen am Arsen- und Phosphorwasserstoff zu vergleichen, bei denen der Zerfall besonders im Anfang fast proportional der Gaskonzentration erfolgt. Es ist äußerst wahrscheinlich, daß auch hier der die Geschwindigkeit bestimmende Vorgang die Zersetzung der adsorbierten Gasschicht ist. Daß der Exponent der Adsorptionsgleichung,  $p$ , sich 1 nähert und damit der Reaktionsverlauf annähernd »monomolekular« wird, ist nach dem eingangs Gesagten nicht überraschend, weil die Versuchstemperaturen dort mehrere hundert Grade höher über dem Siedepunkte der benutzten Gase lagen als bei den Experimenten mit Antimonwasserstoff.

Für die allgemeine Theorie der heterogenen Reaktionen bildet die Antimonwasserstoffzersetzung jedenfalls ein wichtiges Beispiel, das erste, in dem mit Bestimmtheit eine langsame chemische Reaktion in der adsorbierten Gashaut als das Maßgebende für den Gesamtvorgang bezeichnet werden kann. Daß die Katalyse des Knallgases an Porzellan<sup>1)</sup> nunmehr mit größerer Wahrscheinlichkeit in dieselbe Klasse von Reaktionen gerechnet werden muß, ist nicht zu bezweifeln. Sicherlich werden sich bei weiterer Durchsicht des Materials noch verschiedene andere Fälle als analog erweisen. Ihnen steht eine zweite Gruppe von Reaktionen gegenüber, bei denen eine verhältnismäßig langsame Diffusion der reagierenden Stoffe durch eine, etwa aus den Reaktionsprodukten gebildete, Adsorptionshaut die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt. Hierher gehört neben manchen anderen die Verbrennung des Knallgases am Platin<sup>2)</sup> und die Bildung des Schwefeltrioxydes am Platin, wie in einer demnächst erscheinenden,

<sup>1)</sup> Bodenstein, Ztschr. für phys. Chem. **29**, 665 [1889].

<sup>2)</sup> Bodenstein, Ztschr. für phys. Chem. **46**, 725 [1903].

diese ganzen Verhältnisse ausführlicher erörternden Mitteilung von Bodenstein und Fink gezeigt werden soll.

Um die allgemeine Gültigkeit der Formel  $-\frac{dC}{dt} = kC^p$  und die Veränderlichkeit des Exponenten  $p$  mit der Temperatur zu prüfen, wird der eine von uns (Stock) noch weitere Versuche über die Antimonwasserstoffersetzung bei anderen Temperaturen als  $25^\circ$  vornehmen. Wie aus Tafel I, Fig. 1 der vorigen Abhandlung hervorgeht, scheidet sich das Antimon in reinen Glasgefäßen anscheinend in Form einer konstant bleibenden Zahl gleichmäßig wachsender Krystalle ab. Die ebenfalls beabsichtigte quantitative Verfolgung des Antimonwasserstoffzerfalles in reinen Gefäßen wird vielleicht (durch Ermittlung der Potenz, mit welcher die Masse des abgeschiedenen Antimons in die Reaktionsgleichung eingeht) nähere Aufschlüsse über die Wirkung der Antimonoberfläche geben.

## 82. O. Wallach: Über Terpinen.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1907.)

### I. Über halogen- und hydroxylhaltige Verbindungen der Terpinen-Reihe.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich bezüglich des Terpinens eine Reihe von neuen Tatsachen mitgeteilt, die ich heute noch in einigen Punkten ergänzen kann.

Zunächst war nachgewiesen worden, daß es neben den lange genau bekannten Additionsprodukten des Limonens (bezw. Dipentens) zu den Halogenwasserstoffsäuren eine Parallelreihe von Verbindungen gibt, die sich aus Terpinen herstellen lassen. Die einander entsprechenden Glieder beider Verbindungsreihen sehen sich untereinander aber so ähnlich, daß die Existenz der Verbindungen aus Terpinen lange ganz übersehen bzw. in den wenigen Fällen, wo sie augenscheinlich schon vorgelegen hatten, mit den Dipentenverbindungen verwechselt worden waren. Um die besondere Natur der Terpinenverbindungen ganz sicher zu stellen, sind viele recht mühsame Versuche nötig gewesen, denen ich mich in der Meinung unterzogen habe, damit der Terpinenchemie einen wenn auch bescheidenen Dienst erweisen zu können. Nun hat Hr. Semmler sich neulich

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **350**, 141 [1906].