

Katalytische Studien. V.

Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. I

von

E. Abel.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Ein Fall der Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung scheint meines Wissens bisher nicht aufgezeigt oder wenigstens nicht ausführlicher bearbeitet worden zu sein,¹ so daß die Eigenschaft der Enzyme und Fermente, durch Erhitzung »abzusterben«, in dem Verhalten molekular-(ion-)dispenser, anorganischer Katalysatoren noch keine durchsichtige Analogie gefunden

¹ Die von J. Brode (*Zeitschr. f. physik. Chemie*, 37 (1901), 257) erwähnte zeitliche Verminderung der katalytischen Wirksamkeit von Fe bei der Reaktion zwischen H_2O_2 und HJ in Gegenwart von Essigsäure oder Oxalsäure, die ihrem Bruttoverhalten nach wohl in diese Erscheinungsgruppe zu zählen ist, tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und ist überdies ein sehr komplexes Phänomen (vgl. Manchot und Wilhelms, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, 34 (1901), 2479), das kinetisch noch nicht eingehender untersucht ist. Auch bei der Cyanionenkatalyse der Benzoin synthese (Bredig und Stern, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 50 (1905) 513) und der H-Ionen-Katalyse des Diazoessigesters (Bredig und Ripley, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, 40 (1907), 4015) tritt unter gewissen Verhältnissen bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine allmähliche Abnahme der »Aktivität« des Katalysators ein. Einige Andeutungen in dieser Richtung finden sich auch in der Untersuchung von Titoff, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 45 (1903) 641; vgl. auch Spitalsky, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 56 (1908), 72.

haben dürfte. Diese Eigenschaft der Enzyme wird bekanntlich in der Hauptsache auf zwei verschiedene Ursachen zurückgeführt¹, auf Zustandsänderung des kolloiden Katalysators oder auf durch Temperatursteigerung beförderte Reaktion desselben mit den Komponenten² der Hauptreaktion, dem »Substrate«. In ersterer Hinsicht haben insbesondere die wohl-bekannteren Arbeiten Bredigs und seiner Schule an den kolloiden »anorganischen Fermenten« vielfache Analogien aufgedeckt³; die zweitgenannte Möglichkeit, durch Erhitzung inaktiv zu werden, ist offenbar nicht an die kolloide Natur des Katalysators gebunden⁴, und es war daher von Interesse, die gleiche Erscheinung bei einer einfachen anorganischen Ionenreaktion aufzufinden und an derselben die Dynamik der Hitzeunbeständigkeit des in Ionenform zugesetzten Katalysators experimentell und theoretisch zu ermitteln. Zu dem gesuchten Falle gelangte ich durch die nachfolgenden Überlegungen.

Schon vor Jahren hatte ich gelegentlich einer Untersuchung⁵ über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles beobachtet, daß Cuprosalze durch H_2O_2 leicht zu Cuprisalzen oxydiert werden; auf der anderen Seite zeigt die bekannte quantitative Bestimmungsmethode von Kupfer mittels Thiosulfats, daß Cuprisalze durch Thiosulfat unter Bildung von Tetrathionat⁶ zu Cuprosalzen reduziert werden. Zusammengehalten mit der von mir schon mehrfach als Grundlage für katalytische Studien herangezogenen Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat

¹ Siehe insbesondere G. Bredig, *Ergebnisse d. Physiol.*, 1 (1902), 134, und G. Tammann, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 18 (1895), 426; vgl. auch Tammann, *Zeitschr. f. physiol. Chemie*, 16 (1892), 271; Duclaux, *Traité de Microbiologie II*, 1899; Euler, *Allgem. Chemie der Enzyme*, Wiesbaden, Bergmann, 1910.

² Vornehmlich mit den Reaktionsprodukten.

³ Vgl. in erster Linie C. Ernst, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 37, (1901), 448.

⁴ Die kolloide Beschaffenheit des Katalysators wird allerdings diese Möglichkeit begünstigen (vgl. z. B. Mc. Intosh, *Journal of physic. Chemic*, 6 (1902), 15), da auch »physikalische« Reaktionen (Adsorption u. dgl.) in Betracht kommen können.

⁵ E. Abel, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 26 (1901), 362.

⁶ Vgl. auch die nachfolgende Abhandlung.

durch Wasserstoffsperoxyd¹ stand daher zunächst zu erwarten, daß die letztere Reaktion auf dem Wege der genannten Zwischenreaktionen durch $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ -Ionen katalysiert würde. Des weiteren war ein sehr erheblicher und den üblichen Gesetzmäßigkeiten offenbar entgegengesetzter Einfluß der Temperatur auf diese Katalyse vorauszusehen. Denn die zweite der vermuteten Zwischenreaktionen verläuft bekanntlich nur in der Kälte homogen, während sie in der Hitze heterogen wird unter Bildung von schwer löslichem Cu_2S ; unter der Voraussetzung, daß die so konstruierte Zwischenreaktionskatalyse bereits bei sehr geringer Katalysator- ($\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ -) Konzentration meßbar würde, konnte diese Heterogenität kaum sichtliche Beträge erreichen², wohl aber mußte hierdurch die katalytische Beschleunigung infolge der durch die Ausfällung bedingten, weitgehenden Verminderung der wirksamen Katalysatorkonzentration wesentlich zurückgehen³. Somit war zu erwarten, daß die $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ -Ionen-Katalyse der H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion einen den Ferment- und Enzymreaktionen ganz analogen Temperatureinfluß aufweise, der sich bekanntlich als Bruttoerscheinung in der Existenz eines Temperaturoptimums kundgibt, und der auf einer durch Temperaturerhöhung bedingten Inaktivierung des Katalysators beruht. Gegenstand der vorliegenden Notiz, die in der unmittelbar sich anschließenden und in einer späteren Mitteilung ihre Fortsetzung findet, sei — losgelöst von jeder Theorie — lediglich die Anführung der diese Schlußfolgerungen bestätigenden, experimentellen Tatsachen. Diese finden sich in

¹ Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl.; 116, Abt. IIb, 1145; 121, Abt. IIb, 1205, 1383; 122, Abt. IIb, 207.

² Dies wird um so mehr der Fall sein, als Kupfersulfür bekanntlich starke Neigung hat, kolloid gelöst zu bleiben, wiewohl speziell durch Thiosulfat gefälltes Sulfür dieses Bestreben noch relativ am wenigsten äußert. Bei verhältnismäßig größeren Katalysatorkonzentrationen zeigte sich denn auch nach dem Erhitzen der Lösungen eine ganz schwach bläuliche Fluoreszenz, die sich über die von der unvermeidlichen, geringfügigen Schwefelausscheidung aus Thiosulfat herrührenden Fluoreszenz superponiert und am besten durch Vergleichsversuche im durchfallenden Licht sichtbar wird.

³ Vorausgesetzt, daß Cu_2S an sich nicht als »Sauerstoffüberträger« wirkt, was, wie die Versuche lehren, nicht der Fall ist.

den nachfolgenden Tabellen (t in Minuten, x Abnahme von Thiosulfat) und den dazugehörigen Kurvenzeichnungen zusammengestellt.

In Tabelle 1 (Fig. 1) zeigt Versuch I, verglichen mit dem normalen Reaktionsgang bei etwa gleichen Ausgangskonzentrationen darstellenden Verläufe II, daß die H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion in der Tat durch Cu^{++} -Ionen (zugefügt in Form von krist. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) stark katalysiert wird, indem beispielsweise bei Gegenwart von $4 \cdot 10^{-5} \text{Cu}^{++}$ ($= 2 \cdot 5 \text{ mg Cu}$ im Liter)

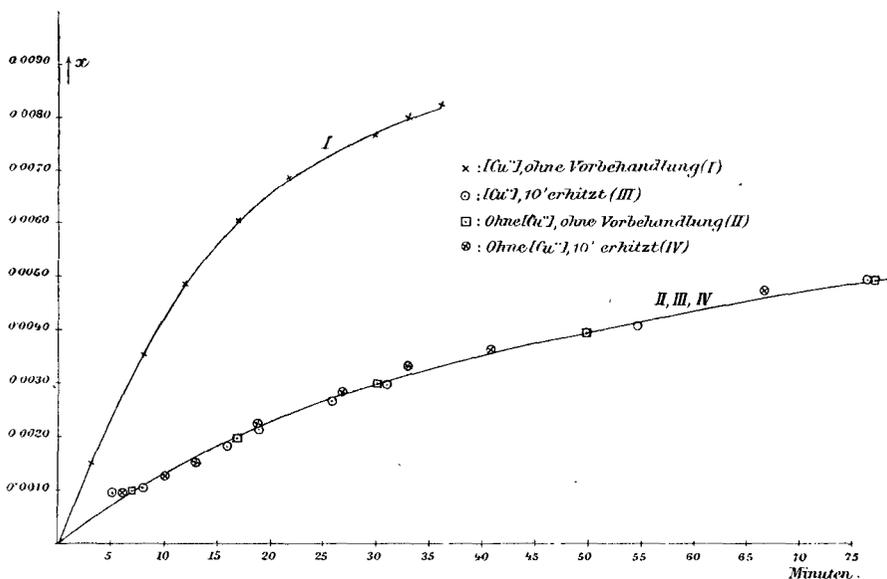


Fig. 1.

der Umsatz nach 20 Minuten auf das Dreifache gestiegen ist. Versuch III aber beweist, daß auch die weitere Annahme der Inaktivierung dieses Katalysators durch Temperatursteigerung zutreffend ist. Um den Inaktivierungsvorgang von der Hauptreaktion zu trennen und gleichzeitig die an demselben beteiligten Reaktionskomponenten festzustellen, wurde bei den hier mitgeteilten Versuchen die partielle, beziehungsweise totale Inaktivierung in einer Vorbehandlung vollzogen, die im vorliegenden Falle darin bestand, daß vor Reaktionsbeginn das »Substrat« mit Ausschluß von Wasserstoffsperoxyd, also Thiosulfat, Essigsäure und der Katalysator in, der nachfolgenden

Tabelle 1.

H₂O₂ = rund 0·01
 Na₂S₂O₃ = rund 0·01
 CH₃COOH = rund 0·01

I		II		III		IV					
[Cu [·]]	4·10 ⁻⁵	—		4·10 ⁻⁵		—					
Vorbehandlung	—	—		Na ₂ S ₂ O ₃ + CH ₃ COOH + Cu [·] 10 ¹ auf 98° C. erhitzt		Na ₂ S ₂ O ₃ + CH ₃ COOH 10 ¹ auf 98° C. erhitzt					
Anfangskonzentrationen	t	x	Anfangskonzentrationen	t	x*	Anfangskonzentrationen ¹	t ¹	x	k		
H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·01	3	0·00152	H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·01	6·9	0·00100	H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·01034	5	0·00096	(2·35)		
	7 ²	0·0031		17	0·00200		8	0·00102	8	0·00184	1·58
	8	0·00356		30·3	0·00300		19	0·00486	16	0·00184	1·58
H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·01	12	0·00486	H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·01034	50	0·00400	H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·00875	19	0·00222	1·68		
	17	0·00612		77·3	0·00500		26	0·00274	19	0·00228	1·60
	22	0·00692		33	0·00804		31	0·00300	27	0·00284	1·47
	30	0·00776		36	0·00832		55	0·00414	33	0·00332	1·55
H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·01	33	0·00804	H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·01034	50	0·00400	H ₂ O ₂ Na ₂ S ₂ O ₃ CH ₃ COOH = 0·00875	77	0·00502	1·48		
	36	0·00832					77	0·00502	1·55		
	36	0·00832					77	0·00502	1·55		

¹ Gezählt von der ersten Minute nach Reaktionsbeginn. ² Interpoliert.

* Berechnet nach der Geschwindigkeitsgleichung $t = \frac{2 \cdot 3}{1 \cdot 53} \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$

Hauptreaktion entsprechenden Mengen und annähernden Konzentrationen¹ während 10 Minuten im Wasserbade auf 97 bis 98° C. unter stetem Ersatz des verdunstenden Wassers erhitzt wurde²; die Hauptreaktion selbst wurde erst nach beendeter Erhitzungsdauer und jäher Abkühlung auf 25° C. durch H₂O₂-Zusatz in Gang gesetzt. (Versuch III.) Der aus der Geschwindigkeitskonstante sowie insbesondere auch aus der betreffenden Kurve in Fig. 1 ersichtliche, völlig normale, d. h. unkatalysierte Verlauf in dem so vorbehandelten Reaktionsgemisch lehrt, daß

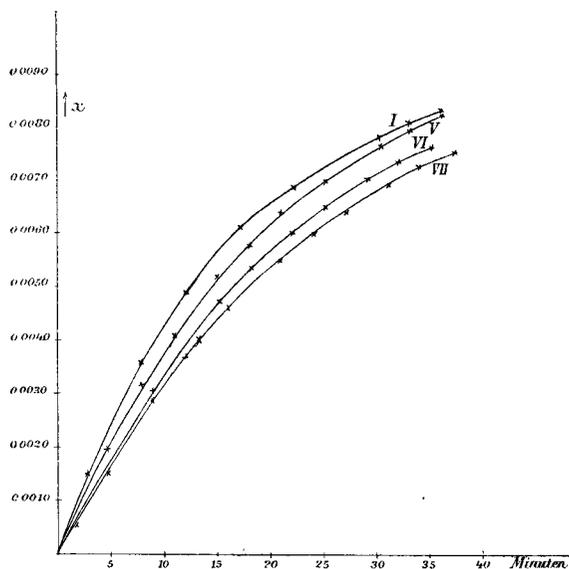


Fig. 2.

der Katalysator unter den genannten Umständen durch die Erhitzung vollkommen vernichtet wurde; gleichzeitig erkennt man, was auch noch durch spezielle Vergleichsversuche³ erhärtet wurde, daß die Inaktivierungsreaktion, wie ver-

¹ Das Reaktionsvolum wurde so gewählt, daß der spätere Zusatz von H₂O₂ dasselbe nicht wesentlich vergrößerte.

² Die einzelnen Komponenten wurden in geeigneten Verdünnungen vorerst vorgewärmt; die Zeitdauer der Erhitzung ist vom Momente der Vermischung an gerechnet.

³ Bei diesen wurde die Vorbehandlung durch Erhitzung des Katalysators mit Wasserstoffsperoxyd durchgeführt und die Hauptreaktion durch Zugabe von Thiosulfat in Gang gesetzt.

mutet, an die Gegenwart von Thiosulfat geknüpft ist. Daß schließlich diese beschleunigungshemmende Wirkung der Erhitzung auf eine Veränderung des Katalysators und nicht etwa auf eine irgend erhebliche Zersetzung von Thiosulfat zurückzuführen ist, beweist Versuch IV, bei welchem, wie auch zu erwarten stand, die in gleicher Weise, aber ohne Cu^{++} -Zusatz durchgeführte Vorbehandlung auf den nachherigen Reaktionsgang gänzlich einflußlos blieb¹.

Tabelle 2.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01028$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00968$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0.01$$

$$[\text{Cu}^{++}] = 4 \cdot 10^{-5}$$

V		VI		VII	
Vorbehandlung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cu}^{++}$ auf 98°C . erhitzt während					
10'		30'		60'	
<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>
5	0.00194	5	0.00156	5	0.00154
8	0.00314	9	0.00308	9	0.00288
11	0.00402	13	0.00396	12	0.00364
15	0.00514	15	0.00470	16	0.00460
18	0.00574	18	0.00532	21	0.00552
21	0.00636	22	0.00600	24	0.00600
25	0.00696	25	0.00650	27	0.00644
30	0.00760	29	0.00704	31	0.00696
33	0.00792	32	0.00734	34	0.00732
36	0.00808	35	0.00762	37	0.00758

¹ In der graphischen Darstellung (Fig. 1) wird die Identität von II, III und IV besonders deutlich.

Unerwarteterweise wird die Inaktivierung durch die Gegenwart von CH_3COOH (H-Ionen) in hohem Grade beeinflusst, so daß sie an diese fast geknüpft zu sein scheint; jedenfalls verläuft sie unter sonst ganz gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Essigsäure während der Erhitzung ganz außerordentlich viel langsamer und bisweilen auch nicht in ganz reproduzierbarer Weise; der letztere Umstand ist offenbar auf gelegentlich durch Erwärmung erfolgende, unkontrollierbare, spurenweise Zersetzung von Thiosulfat unter Säurebildung zurückzuführen.

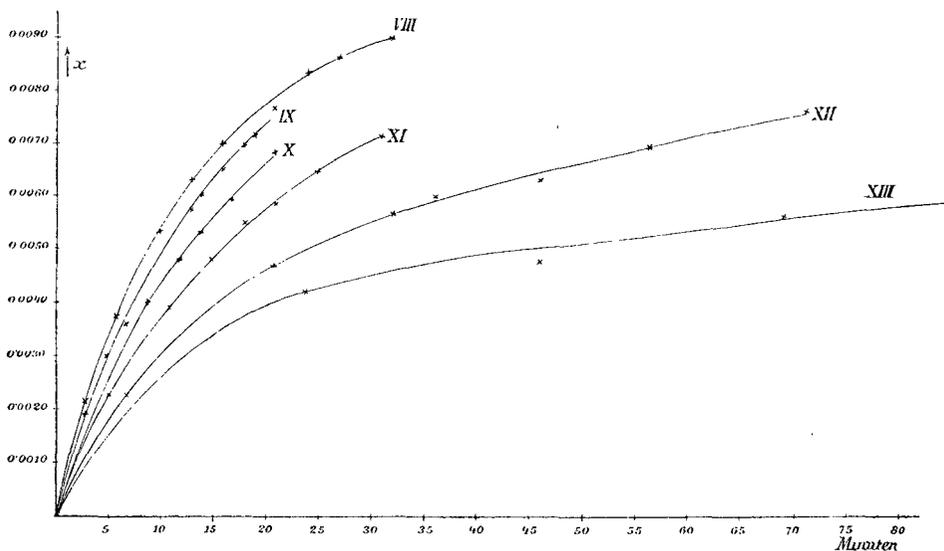


Fig. 3.

Dieser Einfluß der Säure auf die Inaktivierungsreaktion wird durch Tabelle 2 (Fig. 2¹) illustriert; diese zeigt in Versuch V, daß die genau gleiche Vorbehandlung wie bei III, aber unter Ausschluß von CH_3COOH , die Katalyse nur unwesentlich schwächt, und in Versuch VI und VII, daß der Katalysator unter diesen Verhältnissen selbst gegen sehr viel längere Erhitzung resistent ist. Ausschluß oder Zurückdrängung der Säure wirkt also auf den Katalysator »schützend«.

Daß die Inaktivierung auch bei Gegenwart von Säure selbst nahe der Siedetemperatur einen verhältnismäßig langsamen,

¹ Zum Vergleich ist auch Kurve Versuch I eingetragen.

Tabelle 3.

[Cu^{..}] = 6 · 10⁻⁵.

VIII		IX		X		XI		XII		XIII	
Ohne Vorbehandlung		1'		2'		4'		6'		8'	
<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>x</i>
3	0·00218	3	0·00190	7	0·00360	5	0·00230	7	0·00228	24	0·00422
6	0·00374	5	0·00302	9	0·00404	11	0·00388	21	0·00472	46	0·00480
10	0·00534	7	0·00362	12	0·00484	15	0·00480	32	0·00572	69	0·00588
13	0·00636	13	0·00574	14	0·00534	18	0·00556	36	0·00608	86	0·00604
16	0·00708	14	0·00604	17	0·00598	21	0·00590	46	0·00636	100	0·00664
21	0·00774	16	0·00656	21	0·00690	25	0·00650	56	0·00700	118	0·00688
24	0·00842	18	0·00704			31	0·00724	71	0·00776	148	0·00728
27	0·00874	19	0·00726								
32	0·00908										

H₂O₂ = 0·01076; Na₂S₂O₃ = 0·00892; CH₃COOH = 0·01

Vorbehandlung: Na₂S₂O₃ + CH₃COOH + Cu^{..} auf 98° C. erhitzt während

zeitlich verfolgbaren Prozeß darstellt, ist aus Tabelle 3 (Fig. 3) zu ersehen; der Vernichtung des Katalysators geht also seine allmähliche Abschwächung voraus, deren Betrag *ceteris paribus* von der Dauer — und natürlich auch von der Höhe — der Erhitzung abhängig ist.

Schließlich mag noch eine Versuchsreihe hier Platz finden (Tabelle 4, Fig. 4), bei der unter ähnlichen Verhältnissen wie vorhin die Inaktivierung durch Erhitzen der Lösungen auf eine etwas niedrigere Temperatur (90° C.) vorgenommen wurde,

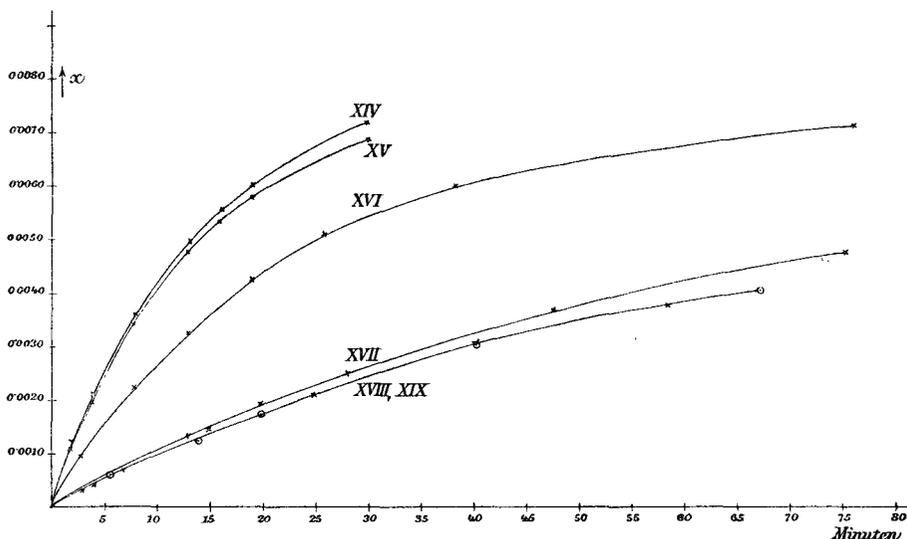


Fig. 4.

und durch die wieder einerseits das allmähliche Absterben des Katalysators bis zu seiner völligen Vernichtung, andererseits die entscheidende Rolle der (Essig-)Säure für den Inaktivierungsvorgang illustriert wird.

Im Vorstehenden findet sich das Zahlenmaterial nur soweit angeführt, als es zur Sicherstellung der hier interessierenden Tatsachen zunächst notwendig erschien. Aus diesen ergibt sich deutlich eine gewisse — wenn auch vielleicht nur äußerliche — Analogie zu dem Verhalten von Fermenten und Enzymen, die angesichts der Ausfällung des Kupfers durch Erhitzung sogar dazu verleiten könnte, von einer Art durch Temperatursteigerung hervorgerufener, »irreversibler Koagulation« des

Tabelle 4.

H_2O_2 = rund 0·0080
 $Na_2S_2O_3$ = rund 0·0090
 CH_3COOH = rund 0·0090

Anfangs- konzentrationen [Cu·]	XIV		XV		XVI		XVII		XVIII		XIX ¹	
	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x	t	x
2	0·00113	2	0·00108	3	0·00096	4	0·00084	3	0·00026	1·21	6	0·00050
4	0·00209	4	0·00194	8	0·00220	13	0·00132	7	0·00070	1·48	14	0·00120
8	0·00361	8	0·00342	13	0·00328	20	0·00188	15	0·00142	1·54	20	0·00168
13	0·00495	13	0·00474	19	0·00426	28	0·00254	25	0·00208	1·49	40	0·00296
16	0·00558	16	0·00532	26	0·00508	47	0·00372	40	0·00304	1·60	67	0·00408
19	0·00606	19	0·00570	38	0·00598	75	0·00478	58	0·00378	1·58	126	0·00530
30	0·00720	30	0·00688	76	0·00718	132	0·00588	122	0·00522	1·50	146	0·00556
						151	0·00608	167	0·00582	1·49		
6·10 ⁻⁵												
$Na_2S_2O_3 + Cu^{++} + CH_3COOH$ auf 90° C. erhitzt während												
während 10'												
3'												
10'												
15'												
$H_2O_2 = 0·00798$												
$Na_2S_2O_3 = 0·00924$												
$H_2O_2 = 0·00756$												
$Na_2S_2O_3 = 0·00892$												
—												
$Na_2S_2O_3 + CH_3COOH$ auf 90° C. erhitzt während												
10'												
—												

¹ In der Figur mit ⊙ bezeichnet; Kurven XVIII und XIX fallen, wie vorauszusehen, praktisch zusammen; der Katalysator ist bei XVIII bereits vermindert.

² Anfangskonzentrationen und Zeiten gezählt von der ersten, bei XIV und XV von der zweiten Minute nach Reaktionsbeginn.

* Berechnet nach der in der nachfolgenden Abhandlung (M 1373 [S 663]) gegebenen Geschwindigkeitsgleichung.

molekular-(ion-)dispersen Katalysators zu sprechen. Diese Analogie tritt zutage in der Abhängigkeit der Katalyse von der »Vorgeschichte des Systems«, in dem ersichtlichen Bestand eines Temperaturoptimums, hervorgerufen durch die Übereinanderlagerung des geschwindigkeitvergrößernden und des katalysatorvernichtenden Einflusses der Temperaturerhöhung, schließlich in dem Auftreten von »Alterungserscheinungen«, die ja in nichts anderem bestehen, als in einem bei geeigneten Temperaturen sehr langsamen und daher nur in langen Zeiträumen beobachtbaren Fortschritte der Inaktivierung des Katalysators, dessen »Lebensdauer« erst bei tieferen Temperaturen praktisch unbegrenzt wird. Die Ermittlung der Reaktionskinetik in diesem letzteren Falle ist offenbar für die Kenntnis der Dynamik der Inaktivierung zunächst erforderlich, und sie bildet daher den Gegenstand der nachfolgenden Mitteilung.
