Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse.

Von

Gilbert N. Lewis¹⁾.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Im Verlaufe einer Untersuchung zur Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes für das System:

bei gegebener Temperatur zeigte sich eine auffallende Erscheinung. Der Versuch bestand darin, dass man einfach Silberoxyd auf einer Temperatur von 335° konstant erhielt, wobei das kräftige Glasrohr, in dem das Oxyd sich befand, mit einem Manometer verbunden war. Nach mehrstündigem Erhitzen zeigte das Manometer jedoch noch durchaus keine Zersetzung an. Dies war sehr überraschend, da ja 250° sich häufig als Temperatur angegeben findet, bei der die Zersetzung des Silberoxyds beginnt. Schon wollte ich den Versuch unterbrechen, um mich des Dichthaltens der Verbindungsstücke zu versichern, als ich eines kleinen Ausschlags am Manometer gewahr wurde. Dieser vergrösserte sich in der nächsten Stunde beträchtlich, und ich bemerkte, dass mit dem Zunehmen des Druckes die Geschwindigkeit seines Zunehmens sich vergrösserte, bis endlich der Druck auf 20 Atmosphären gestiegen war, und mit der erstaunlich grossen Geschwindigkeit von zwischen 3 und 4 Atmosphären in der Stunde sich noch vergrösserte. Jetzt gab aber der Kitt an der Verbindung zwischen Rohr und Manometer nach, und der Versuch liess sich nicht weiter fortsetzen. Indessen war er doch weit genug vor sich gegangen, um eine bedeutende Neugierde zu erregen, wie denn ein so ungewöhnliches Verhalten sich werde erklären lassen.

Die beobachtete allmähliche Beschleunigung in der Zersetzung konnte nur folgenden Ursachen zugeschrieben werden:

1. der Druckzunahme,
2. der zunehmenden Sauerstoffkonzentration,
3. der Ansammlung von metallischem Silber,

¹⁾ Übersetzt von Wa. Ostwald.

4. irgend einer Veränderung des Silberoxyds, wie etwa einem langsamen Zusammenbacken seiner Körner.

Die ersten zwei dieser vier Ursachen liessen sich sogleich durch einen Handversuch bei Atmosphärendruck ausschalten, der die gleiche sich beschleunigende Zersetzung erkennen liess. Es schien sich zu lohnen, diese Zersetzung unter Atmosphärendruck genauer zu untersuchen, und zu diesem Zwecke wurden der folgende Apparat und folgende Methoden erdacht.

Experimentelle Methodik.

Der endgültig für die Versuche verwandte Apparat ist in Fig. 1 skizziert. Für den Thermostaten wurde eine Mischung von Natrium- und Kaliumnitrat verwendet, die sich in einem zylindrischen Gefäss aus emailliertem Eisen befand, das etwa 30 cm Durchmesser hatte und rund 25 cm hoch war (in Fig. 1 durch *A* bezeichnet). Dieser Topf

Fig. 1.

ruhte auf einem Dreifuss und wurde von unten her durch zwei Bunsenbrenner erhitzt. Heizwirkung und Konstanz des Thermostaten liessen sich überraschend durch einen Asbestschirm *B* steigern, der das ganze Bad umgab und noch 10—15 cm nach unten überstand. Dieser Schirm

wurde durch eine Anzahl, in der Abbildung weggelassene, gewellte Messingstreifen in einer Entfernung von etwa $\frac{1}{2}$ cm von der Gefässwand abgehalten. So blieb ein ringförmiger Zwischenraum zwischen dem Asbestschirm und dem Heizbad bestehen, durch den die Heizgase der Brenner frei durchstreichen und so den Thermostaten gleichgut von unten, wie von den Seiten her erwärmen konnten. Das sorgfältige Aufstellen dieses Schirmes schien fast unerlässlich für ein befriedigendes Arbeiten des Thermostaten zu sein.

Der Rührer wurde einfach und ohne Lötstelle konstruiert, wobei die gewöhnliche Rührmethode mit der durch Zentrifugalkraft kombiniert wurde, und er erwies sich als so wirksam, dass der Temperaturunterschied an verschiedenen Stellen des Bades nie mehr als ein oder zwei Hundertstel eines Grades betrug.

Der Temperaturregulator bestand einfach aus einem grossen Quecksilberthermometer, das hergestellt wurde, indem eine senkrechtstehende Kapillare *C* an eine dünnwandige Glasspirale angeschmolzen wurde. In die Kapillare waren ferner noch zwei dünne Platindrähte so eingeschmolzen, dass die Ausdehnung des Quecksilbers durch den Kontakt mit dem obern Draht den Strom einer Akkumulatorenbatterie schloss, der durch ein Relais einen dünnen Gummischlauch zusammenquetschte, der dem einen Brenner Gas zuführte.

Dieser Regulator war nun wirklich der einzige Teil am ganzen Apparat, der irgendwelche Unbequemlichkeiten verursachte. Da die Spirale aus dünnem Glas hergestellt war und fast 1 kg Quecksilber enthielt, war sie sehr zerbrechlich, und so brach sie denn auch, noch mehr geschwächt durch die andauernd hohen Temperaturen, mehrere Male entzwei und musste ersetzt werden. Wenn aber ein Regulator vom selben Konstruktionsprinzip sich aus irgend einem bequemen Metall herstellen liess — was auch noch den Vorteil bieten würde, dass er wegen der grossen Wärmeleitfähigkeit der Metalle empfindlicher auf Temperaturschwankungen reagierte —, würde sich eine sehr grosse Konstanz erreichen lassen, denn ein Thermostat für dieses Temperaturgebiet hat zwei wesentliche Vorteile vor dem gewöhnlichen Wasserthermostaten: er wird nur sehr wenig durch Änderungen der Zimmertemperatur beeinflusst, und er erleidet keinen Wärmeverlust durch Verdampfung. Er muss jedoch wie jeder Thermostat vor Luftzug bewahrt werden.

Die Mischung von Kalium- und Natriumnitrat erwies sich als gradezu ideale Badflüssigkeit. In reinem Zustande ist die Mischung so klar wie Wasser und auch ebenso beweglich. Gut gekühlte Glassachen

und Thermometer lassen sich direkt in die Flüssigkeit eintauchen und wieder herausnehmen, ohne dass sie zerbrechen.

An dem Emailkessel war keine Verschlechterung zu bemerken, auch nach mehrmonatlicher Berührung mit geschmolzenen Salzen.

Der Apparat zur Aufnahme des Silberoxyds und zur Messung seiner Zersetzungsgeschwindigkeit ist ebenfalls aus Fig. 1 zu ersehen. Das etwa 1 m lange Glasrohr *D* wurde etwa 10 cm hoch mit sorgfältig getrocknetem Silberoxyd gefüllt, und das Pulver im Rohrende zu einer kompakten Masse zusammengeschüttelt. Dann folgte eine dünne Schicht Glaswolle *E*, und der übrige Teil des Rohres wurde durch einen lose passenden Glasstab ausgefüllt, der nur den Zweck hatte, jeden Luftraum, der ja für Temperaturänderungen empfindlich ist, nach Möglichkeit zu vermindern und so Volumenänderungen zu vermeiden. Das Ende des Rohres, in dem das Silberoxyd sich befand, wurde tief in den Thermostaten gesenkt, während das andere Ende durch Gummischlauch mit einem langen Messingrohr *G* verbunden war, in dem der entwickelte Sauerstoff Zimmertemperatur annahm. Das andere Ende dieses Messingrohres war mit der Gasbürette *K* und dem Zähler *L* verbunden. Dieser letztere bestand nur aus einem Glasrohr von etwa 2 mm Durchmesser, an dem sich in solchen Abständen Marken befanden, dass das zwischen je zwei Marken befindliche Volumen genau 1 ccm betrug. Eine kleine Wassersäule *M* diente als Zeiger. Der Hahn *H* wurde geschlossen, Hahn *I* geöffnet, und die Zeit, die der vordere Meniskus brauchte, um von einer Marke zur nächsten zu gelangen, mit einer Stechuhr gemessen. Wenn die Reaktion sehr schnell verlief, liess man den Laufmeniskus durch mehrere Kubikzentimeter streichen, um eine genauere Zeitmessung möglich zu machen. So wurde es ermöglicht, genau die Geschwindigkeit festzustellen, mit der der Sauerstoff sich entwickelte, gleichgültig ob es sich um 1 ccm in der Stunde oder um 1 ccm in 10 Sekunden handelte. [Diese letztere war die grösste gemessene Geschwindigkeit.]

Nach Messung der Reaktionsgeschwindigkeit konnte man den Wasserzeiger durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes *H* wieder in seine Anfangsstellung zurückbringen. Dann wurde Hahn *I* geschlossen und *H* offengelassen, wodurch das Gas sich in der Bürette ansammeln konnte, bis eine neue Bestimmung der Geschwindigkeit vorgenommen wurde. Auf diese Weise liessen sich unabhängig voneinander die Geschwindigkeit in jedem Augenblicke und das gesamte entwickelte Gasvolumen messen. Nach den ersten paar Versuchen wurde jedoch die Bürette weggelassen und nur mehr die Geschwindigkeit gemessen, da sich herausstellte, dass in den wenigen Fällen, in denen eine Kenntnis des gesamten Volumens

wünschenswert erschien, dieses mit genügender Genauigkeit aus einer rohen Messung der Zeit-Geschwindigkeitskurve sich ermitteln liess.

Dieser einfache Apparat arbeitete völlig zufriedenstellend, nur für die Reinheit des Zählerrohrs hatte man Sorge zu tragen.

Der Verlauf der Reaktion.

Beim ersten Versuche gelangten 4.4 g Silberoxyd zur Verwendung, die Temperatur betrug 327.5° , und die Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmungen wurden 24 Stunden lang in Zwischenräumen von halben, bzw. ganzen Stunden gemacht. Für die ersten paar Stunden war die Zersetzung unmerklich klein; nach Verlauf von 10 Stunden war die Geschwindigkeit 1 ccm entwickelter Sauerstoff in der Stunde; nach 13 Stunden 1 ccm in 27 Minuten; nach 14 Stunden 1 ccm in 18 Minuten; nach 16 Stunden in 4 Minuten; nach 18 Stunden in $1\frac{1}{2}$ Minuten; und von hier an wuchs die Geschwindigkeit ungemein rasch. — Nach 20 Stunden betrug die Geschwindigkeit 1 ccm in der Minute und sank nun rasch, was zeigte, dass zwischen der letzten Beobachtung und dieser ein Punkt grösster Geschwindigkeit erreicht worden war. Nach $20\frac{1}{2}$ Stunden war die Entwicklungsgeschwindigkeit 1 ccm in 2 Minuten; nach 21 Stunden 1 ccm in $3\frac{1}{2}$ Minuten; nach $21\frac{1}{2}$ Stunden in 7 Minuten; und noch vor Verlauf von 24 Stunden hatte die Reaktion ihr Ende erreicht.

Dieser Versuch lieferte eine allgemeine Anschauung vom Verlauf der Reaktion. Zu Anfang ist die Geschwindigkeit sehr gering, dann nimmt sie zu, rascher und rascher, und erreicht ein Maximum; hierauf sinkt sie, zuerst schnell, später langsamer, bis zuletzt die Umsetzung vollständig ist. Diese Zersetzung hat den allgemeinen Charakter einer Explosion, und sie ist in Wirklichkeit auch nichts mehr oder weniger als eine Explosion, die langsam genug verläuft, um ihre Geschwindigkeit messen zu lassen, und die sich von einer gewöhnlichen Explosion nur dadurch unterscheidet, dass die letztere Reaktion mit wachsender Geschwindigkeit verläuft, weil die Temperatur durch die abgegebene Reaktionswärme steigt, während die von uns zu untersuchende Zersetzung bei konstanter Temperatur vor sich geht und sicher eine endotherme Reaktion ist.

Die Ursache für die Beschleunigung in diesem Falle aufzufinden, war das nächste Problem. Es blieben zwei mögliche Erklärungen. Entweder war die Erscheinung durch eine allmähliche physikalische Veränderung des Silberoxyds bedingt, die einen mehr und mehr reaktionsfähigen Zustand bewirkte, oder aber die Gegenwart des durch die Re-

aktion gebildeten Silbers ist die Ursache. Diese letztere Vermutung konnte glücklicherweise direkt durch das Experiment geprüft werden; denn wenn das durch die Reaktion gebildete Silber ein Katalysator ist, dann muss fraglos Silber, das auf gleiche Weise hergestellt und vor Inangasetzung des Versuches mit dem Oxyd gemischt worden ist, die gleiche Wirkung hervorbringen. Deshalb wurde das vorige Experiment wiederholt, wobei an Stelle des reinen Silberoxyds ein Gemenge von 5.5 g Oxyd und 0.1 g pulverigen Silbers, wie es beim letzten Versuche erhalten worden war, verwandt wurde. Diese beiden Bestandteile wurden so lange zusammengerieben, bis sie sehr innig gemischt erschienen.

Sogleich beim Einsetzen der Mischung in den Thermostaten hatte eine merkliche Zersetzung statt. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung betrug nach 2 Stunden 1 ccm in 5 Minuten; nach 5 Stunden in 3 Minuten; nach 7 Stunden in 1.5 Minuten; nach etwa 8 Stunden wurde das Maximum von 1 ccm in der Minute erreicht, und nach 12 Stunden war die Reaktion vollendet.

Beim vorigen Versuch fing die Reaktion nach Verlauf von 12 Stunden gerade an, eine messbare Geschwindigkeit zu zeigen. Dieser Unterschied zwischen den beiden Versuchen schien schlüssig auf eine katalytische Wirkung des Silbers hinzuweisen. Jetzt ist es jedoch nicht unwahrscheinlich, dass dieser Unterschied irgend einer Verschiedenheit in der Behandlung der beiden Silberoxydproben zuzuschreiben ist. Um diesen Zweifel zu beseitigen, wurde folgender Versuch später unter neuen Versuchsbedingungen mit einem andern Silberoxydpräparat und bei einer andern Temperatur angestellt.

Es wurden drei Mengen Silberoxyd verwandt, die je 3.3 g wogen. Der ersten (A) wurden 1.1 g Silberpulver zugefügt, der zweiten (B) 0.55 g Silber, und die dritte (C) wurde unvermischt gelassen. Alle drei wurden, was Reiben und Rühren anbetrifft, genau derselben Behandlung unterworfen, und in getrennten Röhren gleichzeitig in den Thermostaten gebracht. Nach $\frac{3}{4}$ Stunde wurde 1 ccm Gas von A in 72 Sekunden, B in 85 Sekunden, C in 215 Sekunden entwickelt. Nach Verlauf einer Stunde wurde 1 ccm Gas entwickelt von A in 42 Sekunden, von B in 56 Sekunden, von C in 21 Sekunden.

Die Geschwindigkeit erreichte ihr Maximum für A nach 68 Minuten, für B nach 110 Minuten, für C nach 160 Minuten.

Dieser Versuch erwies den katalytischen Einfluss des Silbers und zeigte, wie dieser Einfluss mit der Silbermenge zunimmt. Genauere quantitative Versuche wurden nicht für notwendig erachtet, da anzunehmen ist, dass die Wirkung des zersetzten Silbers von dem Feinheits-

grade, der Innigkeit seiner Mischung mit dem Oxyd und möglicherweise noch von andern Bedingungen abhängig ist, die sich nicht völlig gleich halten liessen. Es erschien aussichtsvoller, durch eine sorgfältige Untersuchung der Gestalt der Reaktionskurve für das reine Oxyd nach zuverlässigerem Aufschluss zu suchen, als durch das Gesetz und den Verlauf dieser katalytischen Reaktion.

Es wurde deshalb eine Versuchsreihe durchgeführt, die der bereits beschriebenen ähnelt, nur dass die Messungen der Geschwindigkeiten häufiger und genauer vorgenommen wurden. Eine beträchtliche Anzahl solcher Versuche wurde bei verschiedenen Temperaturen angestellt, von denen ich die vier vollständigsten und meist befriedigenden, zum Zwecke der weitem Diskussion, ausgesucht habe. Diese wurden bei 327.0, 332.5, 352.5 und 353.3° angestellt und mögen mit *A*, *B*, *C* und *D* (in gleicher Reihenfolge) bezeichnet werden.

Fig. 2.

Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit senkrecht und die Zeit horizontal angetragen ist. Statt der Zeit, zu der der Versuch begann, wurde die Zeit der grössten Geschwindigkeit als Null angenommen. So liegen die Maxima aller Kurven auf derselben Senkrechten. Die Geschwindigkeit ist als der Bruchteil der gesamten Oxydmenge ausgedrückt, der in der Sekunde zersetzt wird. Dieser kann natürlich leicht aus der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung gefunden werden, wenn Temperatur und Druck bekannt sind. Wenn x den Bruchteil der ursprünglichen Menge bedeutet, der zersetzt ist, so ist die Geschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt}.$$

Eine Untersuchung dieser Kurven lehrt, wie zu erwarten, dass die maximale Geschwindigkeit um so grösser, und die Gesamtzeit der Zersetzung um so kleiner wird, je höher die Temperatur war, bei der der Versuch angestellt wurde. Ferner sind wir erstaunt über die grosse Regelmässigkeit der Kurven und über die grosse Ähnlichkeit, die sie untereinander zeigen. Sie scheinen einer besondern Klasse von Kurven anzugehören, wie wenn sie algebraisch durch eine einzige Gleichung mit einem variablen Parameter ausgedrückt würden. Es erscheint wahrscheinlich, dass diese Kurven zusammenfallen würden, wenn man sie auf den gleichen Massstab brächte.

Dies wurde versucht, indem jeder Versuch mit einer andern Zeiteinheit angetragen wurde, die so gewählt war, dass jede maximale Geschwindigkeit der Einheit gleich war, d. h. dass die Einheit der Zeit in jedem Einzelfalle diejenige Zeit darstellt, die zur völligen Zersetzung erforderlich wäre, wenn die ganze Reaktion gleichförmig mit der maximalen Geschwindigkeit verlief. In andern Worten: Die Zeiteinheiten sind umgekehrt proportional den maximalen Geschwindigkeiten, die deshalb im neuen Massstab numerisch gleich werden und also auf denselben Punkt zusammenfallen.

Fig. 3.

Die vier so entworfenen Kurven (Fig. 3) kommen dem Aufeinanderfallen erstaunlich nahe; in Wahrheit decken sie sich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Unter all den Fällen, in denen Reaktionsgeschwindigkeiten bisher

untersucht worden sind, nimmt die vorliegende Erscheinung eine ganz einzigartige Stellung ein. Nur ganz wenige autokatalytische Erscheinungen sind bisher quantitativ untersucht worden. Als homogenes System mag die Untersuchung der Reaktion von Oxalsäure und Permanganat durch Schilow¹⁾ erwähnt werden, und als heterogene Systeme die Untersuchungen über die Wirkung von Säuren auf Natriumthiosulfat von Foussereau²⁾ und die Zersetzung von Arsenwasserstoff, Selenwasserstoff und Antimonwasserstoff durch Cohen³⁾, bzw. Bodenstein⁴⁾ und Stock und Guttman⁵⁾.

In allen diesen Fällen von heterogenen Systemen wird eine Reaktion in einer flüssigen oder gasförmigen Phase durch ein festes Produkt katalysiert. Bodenstein⁶⁾ weist bei seiner Nachberechnung der Arbeit von Stock und Guttman auf die überraschende Einfachheit und Regelmässigkeit der Zersetzung hin, die jene untersucht haben. Aber wieviel überraschender ist es doch, dass in unserm vorliegenden Falle die Zersetzung eines festen Körpers sogar noch sanfter und regelmässiger durch die Gegenwart eines andern festen Körpers katalysiert wird, mit dem er, gemäss der Natur der festen Substanzen, doch nicht in sehr inniger Berührung sich befinden kann. Diese Zersetzung beträgt sich doch wirklich mehr wie eine einfache homogene Reaktion.

Für eine homogene katalytische Reaktion ist der einfachste Fall der, dass für ein gegebenes Volumen die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge an reagierender Substanz und der Menge des Katalysators ist. Wir wollen zusehen, wie sehr sich die Zersetzung des Silberoxyds diesen Bedingungen nähert.

Wenn wir die Annahme machen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge des Silberoxyds und der des Silbers ist, dann können wir folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{dx}{dt} = Kx \cdot (1 - x), \quad (1)$$

in der $\frac{dx}{dt}$ ein Mass der Geschwindigkeit ist; x ist der bereits zersetzte Bruchteil des Oxyds und deshalb proportional der Silbermenge; $(1 - x)$ ist der Bruchteil, der unverändert übrig bleibt, und ist deshalb der Silberoxydmenge proportional. K ist eine Konstante.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2735 (1903).

²⁾ Ann. Chim. Phys. **6**, 15. 533 (1888).

³⁾ Diese Zeitschr. **25**, 483 (1898). ⁴⁾ Diese Zeitschr. **29**, 429 (1899).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 901 (1904).

⁶⁾ Diese Zeitschr. **49**, 41 (1904).

Die Untersuchung der Gleichung ergibt, dass sie durch eine aufsteigende und dann abfallende Kurve dargestellt werden würde, die ein Maximum der Geschwindigkeit an dem Punkte aufweist, wo gerade die Hälfte des Silberoxyds zersetzt ist. Um die von uns zu machenden Voraussetzungen mit den Versuchsergebnissen in Einklang zu bringen, müssen wir die Geschwindigkeit eher als Funktion von t , statt von x erhalten. Aus der Gleichung (1) ergibt sich durch Integration:

$$\ln \frac{x}{1-x} = Kt + C,$$

worin $\ln$ den natürlichen Logarithmus bedeutet, und C die Integrationskonstante ist. Wenn wir t vom Punkte der grössten Geschwindigkeit aus rechnen, dann ist an diesem Punkte $Kt = 0$.

Ferner ist, weil: $x = (1-x)$,

der Wert von: $\ln \frac{x}{1-x} = 0$,

und aus diesem Grunde auch: $C = 0$.

Darum besteht folgende Gleichung:

$$\ln \frac{x}{1-x} = Kt,$$

oder:

$$\frac{x}{1-x} = e^{Kt},$$

oder auch:

$$x = \frac{e^{Kt}}{1 + e^{Kt}}. \quad (2)$$

Durch Differenzieren dieser Gleichung finden wir:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Ke^{Kt}}{(1 + e^{Kt})^2}. \quad (3)$$

Dies ist die gesuchte Gleichung, und um ihre Kurve in einem Massstabe zeichnen zu können, der zum Vergleich mit den Kurven von Fig. 3 geeignet ist, müssen wir auch in diesem Falle eine Einheit für die Zeit wählen, die die grösste Geschwindigkeit der Einheit gleich werden lässt. An diesem Punkte ist dann der Wert von:

$$\frac{dx}{dt} = 1;$$

nun ist aber, wie schon oben gezeigt wurde:

$$x = \frac{1}{2}$$

und:

$$(1-x) = \frac{1}{2},$$

woraus sich durch die Gleichung (1):

$$1 = K \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

und $K = 4$ ergibt.

Durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (3) wandelt sich diese um in:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{4 e^{4t}}{(1 + e^{4t})^2}.$$

Die stetige Kurve in Fig 3 ist durch Aufzeichnen dieser Gleichung erhalten worden. Ihre grosse Ähnlichkeit mit den Versuchskurven zeigt sich auf den ersten Blick. Trotzdem ist sie jedoch nicht ganz identisch mit ihnen. Die Versuchskurven liegen alle näher aneinander, als sie sich der theoretischen Kurve nähern, und sie zeigen durchweg eine gewisse Unsymmetrie, die jene nicht aufweist. Für alle Versuchskurven ist es deutlich zu sehen, dass das Maximum an einen Punkt zu liegen kommt, wo schon mehr als die Hälfte des Silberoxyds zersetzt ist. Trotzdem fallen aber die Versuche und die theoretische Kurve besser aufeinander, als sich voraussehen liess, und es ist ganz wohl möglich, dass der bestehende Unterschied Fehlern in der experimentellen Methodik zuzuschreiben ist: so ist es zum Beispiel gar nicht unmöglich, dass nahe dem Punkte der grössten Geschwindigkeit die Reaktion so geschwind statthat, dass das Bad nicht mit ausreichender Geschwindigkeit die Wärme aufnehmen kann, um eine konstante Temperatur zu erhalten, ein Umstand, der die Symmetrie der Kurve ja stören würde. Nichtsdestoweniger ist es doch nicht sehr wahrscheinlich, dass gerade dies der wesentliche Umstand war, denn wenn dies wirklich der Fall gewesen wäre, so hätte sich ein grosser Unterschied zwischen den Kurven für die höchsten und tiefsten Temperaturen zeigen müssen, da ja in diesem letztern Falle die grösste Geschwindigkeit nur ein Drittel oder ein Viertel so gross ist, wie im ersten.

Untersuchung verschiedener Arten von Silberoxyd.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde immer dasselbe Silberoxyd verwandt, nämlich ein Präparat von Merck, das als „äusserst rein“ bezeichnet war. Nachdem dieses verbraucht worden war, wurden die Versuche mit einem Oxyde fortgesetzt, das von Eimer und Amend hergestellt worden war. Es zeigte sich jedoch bald, dass mit dieser Substanz keine Ergebnisse zu erreichen waren, die sich mit den frühern vergleichen liessen. Die Reaktionsgeschwindigkeit war bedeutend grösser als die des alten Oxyds. So war bei 340 Grad das Maximum der Geschwindigkeit bereits in weniger als einer Stunde überschritten, und nach drei Stunden war jede Reaktion vorbei. Fernerhin war die Zersetzung unregelmässig, so dass unter gleichen Versuchsbedingungen unkonstante Resultate sich ergaben. Dies Oxydpräparat wurde deshalb verlassen und eine andere Flasche von Merck beschafft. Diese war

von gleicher Qualität und trug dasselbe Schild, wie das für die frühern Versuche verwandte Präparat, aber es zersetzte sich auch mit grosser Geschwindigkeit. So erreichte die Geschwindigkeit bei 352° in 37 Minuten ihr Maximum, und in drei Stunden war die Reaktion zu Ende, während bei der ursprünglichen Substanz das Maximum erst nach Verlauf von vier Stunden erschien. Dagegen zeigten sich nicht die grossen Unregelmässigkeiten, die das Präparat von Eimer und Amend gezeigt hatte. Solche Unregelmässigkeiten sind höchstwahrscheinlich einer mangelhaften Gleichmässigkeit des Oxyds zuzuschreiben.

Der grosse Unterschied in der Zersetzungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Oxydpräparaten machte es wünschenswert, den Einfluss der Herstellungsart des Oxyds auf seine Zersetzlichkeit zu untersuchen. Es erschien wahrscheinlich, dass die Unterschiede der verschiedenen Proben entweder wechselnden Mengen von Verunreinigungen oder Verschiedenheiten des physikalischen Zustands zuzuschreiben seien; z. B. der Feinheit der Verteilung des Pulvers. Es wurde deshalb reines Silberoxyd auf drei verschiedene Weisen hergestellt. Für alle drei Präparate wurde durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigtes Silbernitrat verwendet. Im ersten Falle wurde ihm Natriumcarbonat zugesetzt. Das so gefällte Carbonat wurde durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen, wobei die letzten Waschungen je 24 Stunden beanspruchten. Dann wurde es getrocknet und 24 Stunden lang auf 240° erhitzt, um möglichst vollständig Wasser und Kohlensäure abzutreiben. Das zweite und dritte Präparat wurde hergestellt, indem man das Silbernitrat mit einer klaren Lösung von Baryumhydrat versetzte, wobei sich in einem Falle beide Lösungen auf Zimmertemperatur befanden, im andern auf 100° erhitzt waren. Alle Lösungen waren verdünnt, und die Reaktion wurde unter Ausschluss von Kohlendioxyd durchgeführt. Die Niederschläge wurden sorgfältig ausgewaschen und dann bei 240° getrocknet.

Es wurde erwartet, dass das Silbercarbonat ein sehr fein verteiltes Oxyd ergeben hätte, und dieses sich deshalb sehr schnell zersetzen würde, doch in Wirklichkeit stellte es sich heraus, dass es noch viel langsamer reagierte, als irgend eins der früher versuchten. Die mit Baryumhydrat hergestellten Oxyde zersetzten sich noch langsamer, mehr als viermal so langsam, wie das zu den frühern Versuchen verwandte Oxyd. Wider Erwarten zersetzte sich das in der Kälte bereitete Oxyd noch langsamer als das andere.

Es schien also aus diesen paar Versuchen hervorzugehen, dass die schnelle Zersetzung einiger der Proben durch die Gegenwart von Verunreinigungen bedingt gewesen sei. Doch waren meine Versuche nicht

ausreichend, diesen Schluss zu sichern, besonders da gewisse Versuche mich vermuten liessen, dass die Geschwindigkeit und Temperatur des Trocknens einen Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausübte. Leider mussten meine Versuche in dieser Richtung zu einem plötzlichen Abschluss gebracht werden, so dass ich diese Frage noch offen lassen muss.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich aus den vier Versuchen finden, deren Ergebnisse in den Abbildungen 2 und 3 aufgezeichnet sind, da ja alle diese Versuche mit dem gleichen Oxydpräparat angestellt wurden. Zum Vergleich müssen wir die Reaktionsgeschwindigkeiten für entsprechende Punkte in den verschiedenen Versuchen aufsuchen. Die Maxima der Kurven bilden solch eine Reihe von entsprechenden Punkten. Die Maximalgeschwindigkeiten bei den vier Temperaturen: 327.0, 332.5, 352.5, 353.3°, waren 0.0106, 0.0134, 0.0316, 0.0335% in der Sekunde. Wenn wir einerseits den Logarithmus dieser letztgenannten Zahlen antragen, und andererseits die entsprechenden Temperaturen, so bilden die so bestimmten Punkte fast genau eine gerade Linie, deren Verlauf durch folgende Gleichung bestimmt ist:

$$\frac{d^{10} \log v}{dT} = 0.0185,$$

oder in integrierter Form:

$$^{10} \log \frac{v_1}{v_2} = 0.0185 (T_1 - T_2).$$

Es ist üblich, den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Quotienten aus der Geschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur, und der Geschwindigkeit bei einer zehn Grad tiefern Temperatur, auszudrücken. Im vorliegenden Falle lässt sich dieser Quotient leicht aus der obigen Gleichung finden. Da ja:

$$T_1 - T_2 = 10$$

ist, so ist:

$$\frac{v_1}{v_2} = \text{num. log}_{10} 0.185 = 1.53.$$

In andern Worten, wenn die Temperatur um zehn Grad steigt, erhöht sich die Geschwindigkeit um über 50%. Dieser Zuwachs ist geringer als der bei den meisten Reaktionen, doch bestätigt er den Gedanken van't Hoff's¹⁾, der an einer Stelle, die sich auf diesen Quotienten bezieht, schreibt:

¹⁾ Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.

„Bedeutend weniger als die Verdopplung zeigt nur die Zerlegung von Phosphor- und Arsenwasserstoff. Das hängt aber vielleicht mit der hohen Beobachtungstemperatur zusammen; denn in der grossen Mehrheit der bis jetzt beobachteten Fälle nimmt das Geschwindigkeitsverhältnis für zehn Grad mit steigender Temperatur ab.“

Die Natur des katalytischen Vorgangs.

Auf den ersten Blick möchte es scheinen, als ob die Erklärung der katalytischen Wirkung des Silbers derjenigen sehr ähnele, die manchmal für die Entwicklung der photographischen Platte vorgebracht wird; nämlich, dass das Silber, wenn es entsteht, übersättigt wird und endlich eine solche Konzentration erreicht, die die Reaktion anhalten würde, sofern nicht bereits Silber vorhanden ist, an dem es sich ausscheiden kann. Wenn diese Erklärung richtig ist, dann gleicht die von uns zu untersuchende Erscheinung völlig dem einfachen Vorgange einer Kristallisation aus übersättigter Lösung. Und ich möchte auch wirklich darauf hinweisen, dass ein jeder Fall eines solchen Auskristallisierens einen Fall von Autokatalyse darstellt, und dass dabei die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls mit dem Fortgange der Kristallisation zunimmt und abfällt, und zwar zunimmt, wenn die Oberflächen der Kristalle wachsen, und abnimmt mit dem Abfall des Übersättigungsgrades.

So einleuchtend, wie diese Analogie auch ist, so müssen wir doch im Gedächtnisse behalten, dass wir uns in diesem Falle mit der Einwirkung von zwei festen Körpern aufeinander beschäftigen, und auch die grosse Regelmässigkeit der Umsetzung scheint nur schwer mit den andern Tatsachen vereinbar zu sein, die über Reaktionen in festen Phasen bekannt sind.

Auf Grund anderweitiger Untersuchungen bin ich nicht abgeneigt, eine völlig andere Erklärung der Erscheinung zu unternehmen. Bei der Durchführung von Arbeiten, von denen einige bald veröffentlicht werden sollen, bin ich zu dem Glauben an die grosse Wichtigkeit folgender zwei Reaktionen für die Chemie gekommen:

Diese beiden Reaktionen sind schon häufig diskutiert worden, und zwar in Verbindung mit der Theorie des *status nascendi*; aber man scheint der ungemein grossen Wichtigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktionen für eine grosse Anzahl von Prozessen nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt zu haben, — als da sind: die Vereinigung von Sauer-

stoff und Wasserstoff, Verbrennungen im allgemeinen, Reduktion durch Wasserstoff, freiwillige Zersetzung oxydierender und reduzierender Agenzien, und besonders die Erscheinung der galvanischen Polarisation. Hier interessiert uns dieses grössere Problem nur insoweit, als es eine mögliche Erklärung für die Autokatalyse des Silberoxyds bietet. Wenn wir den vermutlichen Mechanismus der Umsetzung erwägen, so ist es einleuchtend, dass an Stelle der einen Reaktion:

wir mit mindestens gleicher Wahrscheinlichkeit folgende beiden Reaktionen annehmen können:

und: $2 O = O_2.$

Wenn die Zersetzung nun wirklich in diesen beiden Stufen statthat, so ist die wesentliche Frage, von welcher Reaktion wir die Geschwindigkeit eigentlich messen, das heisst, welche von beiden langsamer verläuft.

Wir haben viele Gründe für die Annahme, dass die Reaktion:

ungewöhnlich langsam vor sich geht. Als Beispiele seien angeführt: die Trägheit des Sauerstoffs und seine vorwiegende Tendenz bei langsamen Oxydationen bei gewöhnlicher Temperatur in die Endverbindungen einzugehen, obwohl das Radikal (O_2) die unbeständigen Peroxyde bildet. Wir können annehmen, dass ein ausserordentlich geringer Teil des Sauerstoffs dissociert ist, so dass sich in gewöhnlichem O_2 eine geringe Konzentration von O mit ihm im Gleichgewicht befindet. Wenn das Gleichgewicht nun irgendwie durch Entfernung von einatomigem Sauerstoff gestört wird, so wird es nur sehr langsam wieder eingestellt; dann muss es aber auch richtig sein, dass bei Störung des Gleichgewichts in umgekehrter Richtung der Ersatz, der nach der Reaktion:

verläuft, nur gleicherweise sehr langsam statthaben kann.

Aus diesen Gründen sieht es nicht unwahrscheinlich aus, dass es diese letztere Reaktion ist, deren Geschwindigkeit wir untersucht haben, und dass diese Reaktion durch die Gegenwart von Silber beschleunigt wird. In der Tat weiss man ja schon vom Silber, dass es viele Gasreaktionen katalysiert.

Die obige Schlussfolge liesse sich gleicherweise auf andere Reaktionen übertragen, bei denen Sauerstoff entwickelt wird. Wir wollen nun zwei, von diesem möglichst verschiedene, Fälle betrachten, nämlich die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und die von Kaliumchlorat. Beide Reaktionen können von Katalysatoren beschleunigt werden; die

Katalyse der letztern durch Mangandioxyd, und die der ersten durch Mangandioxyd, Platin und andere Stoffe sind jedem Chemiker geläufig. Wenn wir auch in diesen Fällen annehmen, dass es die Vereinigung von zwei Atomen Sauerstoff ist, die die Zersetzung verlangsamt, dann wird auch diese Reaktion durch Platin und Mangandioxyd katalysiert. Diese Substanzen müssten also, wenn unsere Annahmen richtig sind, gleich dem Silber die Zersetzung des Silberoxyds unterstützen. Wir sind deshalb in der Lage, unsere Vermutungen direkt durch den Versuch zu prüfen.

Zwei Rohre, die je 5 g Silberoxyd enthielten, das eine mit einem Zusatz von 0.25 g reinen Platinschwarzes, wurden gleichzeitig in den Thermostaten gebracht. Bei dem mit Platin versetzten begann die Sauerstoffabgabe sogleich. Nach Verlauf von zwei Stunden entwickelte es einen Kubikzentimeter in zwölf Sekunden, das andere dagegen einen Kubikzentimeter in zehn Minuten. Ein gleicher Versuch wurde mit einem andern Silberoxydpräparat angestellt, wobei das platinhaltige Silberoxyd nach 24 Stunden völlig zersetzt war, das andere dagegen erst nach drei Tagen.

In einem entsprechenden Versuche wurde an Stelle des Platins Mangandioxyd verwandt, das zuvor bei Rotglut ausgeglüht worden war, und auch hier zeigte sich deutlich eine katalytische Wirkung.

Diese Ergebnisse sprechen sehr zugunsten der Richtigkeit der von uns gemachten Annahmen. Es ist richtig, dass die Katalyse von Silberoxyd und die von Wasserstoffperoxyd durch Platin spezifisch verschieden sein mögen, aber wir wollen einmal einige Reaktionen in Betracht ziehen, wo der Sauerstoff einen Bestandteil oder ein Produkt darstellt, das durch das Platin katalysiert wird; z. B. die Verbrennung von Gasen, wie Wasserstoff, Methan, Ammoniak, Methylalkoholdampf; die Zersetzung oxydierender Agenzien, wie Wasserstoffsuperoxyd; die elektrochemische Lösung von Sauerstoff an der Kathode und seine Ausscheidung an der Anode. Es scheinen hier doch sicherlich genügend Gründe für die Annahme vorzuliegen, dass in allen diesen Fällen, wo mehrere verschiedene Reaktionen zusammen verlaufen, die Geschwindigkeit der Zwischenreaktion:

nach der einen oder andern Richtung einen wichtigen — und in vielen Fällen sogar den einzigen — Faktor zur Bestimmung der Geschwindigkeit der ganzen Reaktion darstellt, und dass diese Reaktion durch Platin und eine Anzahl anderer Substanzen katalysiert wird, und zwar ebenfalls nach beiden Richtungen hin.

Endlich können wir wohl im Hinblick auf die Zersetzung des Silberoxyds damit schliessen, dass die Autokatalyse — da es ja ausser Silber noch andere als Katalysatoren wirkende Stoffe gibt — vermutlich nicht von gleicher Art, wie die Fällung aus einer übersättigten Lösung sein wird, und weiterhin liegen eine Anzahl Gründe für die Annahme vor, dass die von uns gemessene Geschwindigkeit entweder die der Reaktion:

oder die Diffusionsgeschwindigkeit einzelner Bestandteile oder Produkte dieser Reaktion — hin zum Katalysator oder von ihm weg — darstellt.

Wir sollten erwarten, dass die katalytische Wirkung des Silbers proportional seiner Oberfläche sei, während wir gefunden haben, dass sie proportional der Silbermenge ist. Aber vermutlich sind diese zwei Grössen sich nahezu proportional, da ja das Silber als nur wenig zusammenhängende Masse dargestellt wurde, die leicht in ein feines weisses Pulver zerfiel. Wenn nun die Körner ungefähr gleiche Form besitzen, so ist die freie Oberfläche proportional ihrer Anzahl oder, in andern Worten, proportional ihrer Masse.

Zusammenfassung.

Es wurde ein befriedigend arbeitender Thermostat für hohe Temperaturen beschrieben, zugleich mit einer Methode zur Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberoxyds.

Diese Zersetzungsgeschwindigkeit wächst bei konstanter Temperatur mit dem Fortschreiten der Reaktion; sie geht durch ein Maximum und fällt allmählich wieder bis Null ab.

Die Erscheinung ist durch Autokatalyse bedingt; das katalysierende Agens ist metallisches Silber.

Die Reaktion verläuft mit grosser Regelmässigkeit, und die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit schliesst sich sehr eng derjenigen der Gleichung:

$$v = \frac{K e^{Kt}}{(1 + e^{Kt})^2}$$

an, die die Gleichung für den einfachsten Fall der Autokatalyse darstellt.

Der Einfluss der Reinheit und der Herstellungsart des Silberoxyds auf seine Zersetzung wird diskutiert.

Der Temperaturkoeffizient für die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt.

Es wird ein experimenteller, wie auch theoretischer Erweis für eine umfassende Theorie solcher katalytischen Vorgänge geboten.

Chemisches Laboratorium des Harvard College,
Cambridge, Mass.