Über heterogene Katalyse in starren Systemen.

Von

ROBERT MARC.

Der Mechanismus der heterogenen Katalyse ist in den letzten Jahren bekanntlich in zahlreichen Fällen aufgeklärt worden. Namentlich waren es die katalytischen Wirkungen fester Stoffe auf gasförmige Systeme, die Gegenstand der Untersuchung waren. Es möge genügen, an die klassischen Beispiele der Katalyse von SO_2 durch Platin¹ und die Autokatalyse des Antimonwasserstoffes² zu erinnern. Bekanntlich hat es sich gezeigt, daß bei diesen Reaktionen der heterogen beigemengte Katalysator dadurch wirksam ist, daß er die reagierenden Stoffe insgesamt oder einzelne derselben adsorbiert und dadurch in einen aktiveren Zustand bringt. Diese Auffassung hat sich, so weit dies untersucht werden konnte, auch für die Katalyse in Lösungen durch feste Katalysatoren oder durch kolloidal gelöste bestätigen lassen; es seien nur die Untersuchungen über die Wasserstoffperoxydkatalyse durch kolloide Metalle, die fermentative Verseifung von Estern durch Pankreas³ und an die neuerdings von KAPPEN⁴ untersuchte Katalyse des Cyanamids durch Böden erwähnt.

Meine Untersuchungen über die Kristallisation aus Lösungen⁵ haben mich dazu geführt, auch für diesen Vorgang einen ähnlichen Mechanismus anzunehmen. Auch hier dürfte dem eigentlichen Kristallisationsvorgang eine Adsorption des kristallisierbaren Stoffes an den Kristallkeimen vorangehen. Die Kristallisation aus Lösungen kann also als ein den anderen heterogenen, katalytischen Reaktionen durchaus analoger Vorgang aufgefaßt werden, und zwar wäre sie als eine Autokatalyse anzusehen, da der katalysierende Stoff durch die Reaktion selbst gebildet wird. Würden wir die Kristallisations-

¹ FINE, Dissertation, Leipzig 1907. — BODENSTEIN u. FINE, *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 1.

² STOCK u. BODENSTEIN, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 570.

³ BODENSTEIN u. DIETZ, *Z. f. Elektrochem.* **12** (1906), 605.

⁴ Habilitationsschrift, Jena 1913.

⁵ *Z. phys. Chem.* **61** (1908), 385; **67** (1909), 470; **68** (1909), 104; **73** (1910), 685; **75** (1911), 710.

kinetik messen, ohne in das reagierende System Keime einzuführen, so würden wir genau denselben Reaktionsverlauf, dieselbe S-förmige Kurve, erhalten, wie dieselbe beispielsweise für die Antimonwasserstoffersetzung gefunden worden ist. Einen normalen Kurvenverlauf kann man hier nur erhalten, wenn man durch Einführen einer genügenden Anzahl von Keimen die Oberfläche derselben so groß macht, daß diese durch den Fortschritt der Reaktion keine erhebliche Änderung erfährt.

Zu dem Schluß, daß der primäre Vorgang bei der Kristallisation aus Lösungen eine Adsorption sei, wurde ich einerseits durch die Natur der Kristallisationsgeschwindigkeitskurven geführt, andererseits dadurch, daß die Geschwindigkeit der Kristallisation stark herabgemindert wird, wenn man der Lösung geringe Mengen solcher Stoffe zusetzt, die an den Keimen kräftig adsorbiert werden. Macht man den Zusatz genügend stark, so kann hierdurch der Kristallisationsvorgang fast gänzlich unterbunden werden. Es sind also diese Zusätze genau den sogenannten „Katalysatorgiften“ vergleichbar, deren Wirkungsweise ohne Zweifel ebenfalls darin zu suchen ist, daß sie an dem Katalysator stark adsorbiert werden und dadurch die reagierenden Stoffe von demselben verdrängen. Daß es sich bei der geschwindigkeitsvermindernden Wirkung der Zusätze tatsächlich um eine Adsorption handelt, konnte noch dadurch besonders wahrscheinlich gemacht werden, daß die Wirkung der Zusätze einer gebrochenen Potenz ihrer Konzentration proportional war, wie dies nach der bekannten Adsorptionsisotherme zu erwarten war.

Die Kristallisation in Schmelzen ist von TAMMANN¹ eingehend studiert worden. TAMMANN zeigte, daß die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (kurz als K. G. bezeichnet) in einem bestimmten Unterkühlungsintervall unabhängig von dem Grade der Unterkühlung sei. Es ist dies dasjenige Unterkühlungsintervall, in dem die frei werdende Kristallisationswärme ausreicht, um die kristallisierende Grenze auf der Temperatur des Schmelzpunktes zu erhalten. Diese konstante K. G. ist also die K. G. bei der Temperatur des Schmelzpunktes.

Es hat sich nun gezeigt, daß diese K. G. eine starke Abhängigkeit von der Anwesenheit von Zusätzen zeigt, und zwar wird sie durch Zusätze, die in der Schmelze löslich sind, erniedrigt. Der

¹ Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 131 ff.

Grad der Erniedrigung ist eingehend von v. PICKARDT¹ untersucht worden. v. PICKARDT selbst hat seine Versuche nach einer empirischen Formel: $G_0 - G = k\sqrt{c}$ oder anders geschrieben $G_0 - G = k \cdot c^{1/2}$ berechnet, worin G_0 und G die Geschwindigkeit in reinem Zustand und nach Zusatz, $G_0 - G$ also die Geschwindigkeitsabnahme, k eine Konstante und c die Konzentration des Zusatzes bedeuten. Diese Formel gibt nun die Resultate v. PICKARDTS und diejenigen von PADOA und GALEATI² über den gleichen Gegenstand nur recht unbefriedigend wieder. FREUNDLICH³ hat aber zeigen können, daß man erheblich besseren Anschluß an die Befunde erhält, wenn man an Stelle von $1/2$ einen anderen empirisch zu ermittelnden gebrochenen Exponenten setzt. FREUNDLICH berechnet daher die Befunde dieser Autoren nach einer Formel $G_0 - G = k c^n$, worin n ein echter Bruch ist. Dies ist aber nichts anderes als die bekannte Adsorptionsformel, wie sie ganz allgemein für die Berechnung von Adsorptionsisothermen benutzt wird. FREUNDLICH schließt daher aus seinen Befunden, daß ganz analog wie in Lösungen auch in Schmelzen die Zusätze dadurch kristallisationshemmend wirken, daß sie an den Keimen adsorbiert werden. Allerdings zeigte es sich, daß auch die von FREUNDLICH angewandte Berechnungsweise nur bis zu mäßig hohen Zusätzen den Befunden gerecht wird. Bei höheren Zusätzen sind die Wirkungen kleiner als der Berechnung entspricht. Dies ist nun eine Erscheinung, die auch bei Adsorptionsisothermen häufig beobachtet wird, und wäre kein Beweis gegen die Richtigkeit seiner Auffassung. Tatsächlich zeigt es sich aber, daß die übliche Adsorptionsformel die Befunde bis zu den höchsten untersuchten Zusatzkonzentrationen richtig wiedergibt. Es ist nämlich, wenn man die Annahme macht, daß die Geschwindigkeit proportional der adsorbierten Menge herabgesetzt wird, nicht ganz richtig, wenn man die Formel $G_0 - G = k \cdot c^n$ benutzt, vielmehr muß man genauer nach der Formel $\log G_0 - \log G = k \cdot c^n$ rechnen. Die erstere Formel geht aus der letzteren durch Vernachlässigung einiger Endglieder hervor, eine Vernachlässigung, die aber bei hohen Zusatzwerten nicht mehr zulässig ist.⁴ Rechnet man nun den einzigen Versuch v. PICKARDTS, der über sehr große Zusatzintervalle gemessen wurde (Benzoesäureanhydrid und Benzophenon), nach dieser Formel,

¹ Z. phys. Chem. 42 (1902), 17.

² Gazz. chim. ital. 35 I (1904) 181.

³ Z. phys. Chem. 75 (1910) 245.

⁴ Siehe hierüber: MARC, Zeitschr. phys. Chem. 75, 727 (Fußnote).

so erhält man, wie gesagt, vorzügliche Übereinstimmung, wie aus nachstehender Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

<i>c</i>	<i>G</i> beob.	<i>G</i> ber. (M.)	<i>G</i> ber. (T.)
0.5	49.7	52.0	48.7
1.0	44.3	46.1	45.2
2.0	37.5	36.9	39.1
4.0	26.8	24.1	25.3
8.0	11.8	12.5	11.2
12.0	5.21	5.03	5.09
16.0	2.33	2.39	2.89
20.0	1.31	1.15	(1.31)
25.0	0.476	0.462	0.482

In dieser Tabelle bedeutet *G* ber. (M.), die nach der oben von mir gegebenen Formel berechneten Geschwindigkeiten und zwar ist graphisch $n = 0.915$ und $k = 1.345$ gefunden worden.

Es hat nun neuerdings G. TAMMANN¹ eine von der FREUNDLICHschen gänzlich abweichende Theorie für die Herabsetzung der K. G. durch Fremdstoffe angegeben. Die Herabsetzung soll nämlich bedingt sein durch eine Verminderung des Schmelzpunktes. Da aber die Kristallisation bei der Temperatur des Schmelzpunktes erfolgt, so verläuft sie demnach bei tieferer Temperatur und mithin mit einer geringeren Geschwindigkeit. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes läßt sich nun nach dem RAOULT-VAN'T HOFFSchen Gesetze berechnen. Man erhält also so die verschiedenen Temperaturen, bei denen die Kristallisation sich vollzieht. Diese Temperaturen bringt TAMMANN durch eine empirische Formel mit der Erniedrigung der K. G. in Beziehung. Die Formel lautet:

$$G_{T_1} = G_{T_0} \cdot e^{A \frac{T_1 - T_0}{T_1 \cdot T_0}}$$

Hierin ist T_0 die zur Geschwindigkeit G_0 und T_1 die zur Geschwindigkeit G_1 gehörige absolute Temperatur. Als G_0 wählt TAMMANN den Wert für $c = 20$. Die mit Hilfe dieser Formel von TAMMANN berechneten *G*-Werte stimmen nicht schlechter mit den gefundenen überein, als die von mir berechneten, sie sind unter *G* ber. (T.) ebenfalls in der Tabelle 1 angeführt

TAMMANN'S Versuch, den Einfluß von Zusätzen auf die K. G. als eine Folge der Temperaturerniedrigung an der Kristallisationsgrenze aufzufassen, hat danach zunächst etwas sehr Bestechendes. Überblickt man aber die K. G. und die von TAMMANN rechnerisch ermittelten zugehörigen Kristallisationstemperaturen, so zeigt es

¹ Zeitschr. phys. Chem. 81 (1912), 171.

sich, daß man für eine Temperaturerniedrigung von rund 10^0 eine Geschwindigkeitsabnahme auf mehr als $1/40$ der ursprünglichen annehmen muß, was allerdings alle bisher bekannten Temperaturkoeffizienten von Reaktionsgeschwindigkeiten um das Zehnfache und mehr übersteigt.¹ Bekanntlich wird die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch eine Temperatursteigerung von 10^0 um das 2—3fache erhöht, und nur bei monomolekularen Reaktionen finden sich bisweilen etwas stärkere Temperaturkoeffizienten.² Für die Geschwindigkeitszunahme der Kristallisation aus wässriger Lösung fand ich dagegen nur einen Koeffizienten von 1.4—1.6,³ und ähnliche niedrige Temperaturkoeffizienten sind für andere nicht spezifisch chemische Reaktionen gefunden worden. Ein Temperaturkoeffizient von 40 bei der Kristallisation aus Schmelzen erscheint danach als äußerst unwahrscheinlich, und wir müssen daher die FREUNDLICHsche Erklärung als die wahrscheinlichere akzeptieren. Viel wahrscheinlicher ist es, worauf ebenfalls TAMMANN hinweist,⁴ daß die Abhängigkeit der K. G. in isomorphen Gemischen von der Zusammensetzung eine reine Temperaturabhängigkeit ist. Überblickt man die hierfür gegebenen Werte, so sieht man, daß hier einer Temperatursteigerung von 10^0 eine Zunahme der K. G. von 60 auf 83 entspricht, also ein Temperaturkoeffizient von 1.4, wie er mit den von mir für die Kristallisation aus wässrigen Lösungen gefundenen harmoniert. Für die Tatsache, daß zahlreiche Zusätze in äquimolaren Mengen angenähert die gleiche bremsende Wirkung ausüben, was mehr für die TAMMANNsche Auffassung zu sprechen schien, haben FREUNDLICH und POSNJAK⁵ eine befriedigende Erklärung gefunden.

Wenn wir daher nunmehr die Erklärung der bremsenden Wirkung als durch eine Adsorption bedingt als zum mindesten sehr wahrscheinlich gelten lassen, so müssen wir daraus auch weiter folgern, daß auch in den Schmelzen ebenso wie in Lösungen dem Kristallisationsvorgang primär ein Adsorptionsvorgang vorausgeht. Während nun aber die Tatsache einer Adsorption aus einer Lösung ohne weiteres erklärlich erscheint, könnte es zunächst befremden,

¹ Anmerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Abhandlung machen FREUNDLICH und SCHUCHT auf die gleiche Tatsache aufmerksam. *Zeitschr. phys. Chem.* 85, 677.

² HANS v. HALBAN, Habilitationsschrift, Würzburg 1909.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 67 (1909), 470.

⁴ *Zeitschr. phys. Chem.* 81 (1912), 178.

⁵ *Zeitschr. phys. Chem.* 79 (1912), 168.

daß aus einer einheitlichen Schmelze etwas adsorbiert werden soll. Wir müssen nun aber eine solche chemisch einheitliche Schmelze namentlich in der Nähe ihres Erstarrungspunktes nicht als vollständig einheitlich ansehen; vielmehr ist anzunehmen, worauf O. LEHMANN¹ wiederholentlich hingewiesen hat, daß dieselbe als ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülarten aufzufassen ist. Nur eine dieser Molekülarten ist imstande, in der in Frage kommenden Form zu kristallisieren. Nennen wir diese Moleküle M_k , die übrigen M_f , so besteht also in der Schmelze das Gleichgewicht $M_k \rightleftharpoons M_f$, das auch in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes stark auf seiten von M_f liegen dürfte, so daß also eine solche Schmelze als eine verdünnte Lösung von M_k in M_f aufgefaßt werden kann. Beim Schmelzpunkt ist diese Lösung an M_k gesättigt und dieses kann ausfallen. Dadurch verschiebt sich nun die Zusammensetzung zugunsten von M_f , und muß sich wieder einstellen, indem M_k -Moleküle gebildet werden. Diese Gleichgewichtseinstellung dürfte es wohl sein, die in erster Linie für die vielfach sehr geringen K. G. von Schmelzen verantwortlich zu machen ist.

Diese Auffassung der Schmelzen als Lösungen macht nun ohne weiteres die Rolle der Adsorption bei der Kristallisation verständlich, und erklärt uns auch die große Analogie zwischen dem Kristallisieren aus Lösungen und aus Schmelzen, auf die bereits BERTHOLLET hingewiesen hat.

Wir können also auch die Kristallkeime einer Schmelze als heterogene Katalysatoren auffassen, die ebenfalls durch stark adsorbierbare Zusätze vergiftet werden können. Diese Auffassung können wir natürlich auch ohne weiteres auf solche Fälle übertragen, wo die kristallisierende Schmelze nicht mehr flüssig, sondern, nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch, fest ist, d. i. bei der Entglasung von Gläsern. Diese Entglasungen erfolgen bei Temperaturen, die erheblich unterhalb des Schmelzpunktes liegen, bei denen also das Gleichgewicht zwar stark auf seiten von M_k liegen dürfte, bei der aber andererseits die Gleichgewichtseinstellungen nur sehr langsam erfolgen. Es ist daher durchaus verständlich, daß solche Entglasungen zunächst nur langsam verlaufen. Steigert man aber die Temperatur rasch, ehe sich das Gleichgewicht erheblich zugunsten von M_f zurückbilden konnte, in Gebiete höherer Reaktionsgeschwindigkeit, so sind die Bedingungen für eine schnelle, ja bisweilen explosionsartige Entglasung gegeben.

¹ Molekularphysik I, S. 683 ff. (Erstarren und Schmelzen).

Gehen wir nun über zu physikalisch festen, d. h. also vollständig kristallinen Systemen, so kann hier natürlich von einem Kristallisationsvorgang nicht mehr die Rede sein. Der Kristallisation aber ganz analog ist der Vorgang der polymorphen Umwandlung. Hier wie dort haben wir die Möglichkeit, die eine Form unter den Umwandlungspunkt dauernd zu unterkühlen, hier wie dort die Möglichkeit, diese Unterkühlung durch Keime aufzuheben, wie z. B. COHENS¹ klassische Untersuchungen über die Zinnpest so augenfällig dargelegt haben. Auch der Verlauf der U. G. (Umwandlungsgeschwindigkeit) in Abhängigkeit von der Unterkühlung ist der gleiche wie bei der K. G., wie z. B. die neueren Messungen von H. LAUTZ² für das Triphenylguanidin gezeigt haben. Naturgemäß ist der absolute Wert der U. G. erheblich geringer als derjenige der K. G. So betrug z. B. die K. G. der instabilen Form des Triphenylguanidins bei 130° 6.85 mm/Min., die U. G. derselben Form in die stabile ebenfalls bei 130° dagegen nur 0.83 mm/Min. Es liegt nichts im Wege, die Umwandlungsvorgänge ebenso wie die Kristallisationsvorgänge als chemische Vorgänge aufzufassen, die durch den betreffenden Kristallkeim katalysiert werden.

Von diesem Gesichtspunkt aus ist es interessant zu untersuchen, ob es auch andere zweifellos chemische Reaktionen in starren Systemen gibt, die von einem heterogenen Katalysator beschleunigt werden. Es sind nun überhaupt nicht viele katalytische Reaktionen in starren Systemen bekannt, und über den Mechanismus derselben bestehen wohl höchstens Vermutungen.

So weiß man, daß die Graphitausscheidung im Roheisen bei höheren Temperaturen von Si-Zusätzen nicht unerheblich beschleunigt wird,³ was vielleicht mit den Feststellungen FITZGERALDS⁴ in Beziehung steht, daß die Umwandlung Kohlenstoff amorph $\rightarrow$ Graphit nur dann mit merklicher Geschwindigkeit erfolgt, wenn Stoffe, wie Mangan oder Silicium, zugegen sind, die mit dem Kohlenstoff Carbid zu bilden vermögen. Hier wird also angenommen, daß der Katalysator eine unbeständige Verbindung mit dem reagierenden Systeme bildet, wie dies bei katalytischen Reaktionen in flüssigen, namentlich homogenen Systemen ver-

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 58.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **84** (1913), 611.

³ *Tiemann Metallographist* **4** (1901), 313. — BENEDICKS, *Metallurgie* III, Heft 12–14, S. 13.

⁴ *Journ. Frankl. Inst.* **154** (1902), 321.

schiedentlich nachgewiesen worden ist. Es scheint hier jedenfalls keine heterogene Adsorptionskatalyse vorzuliegen.

Bei der Umwandlung von β -Antimon in α -Antimon spielen nach COHEN¹ offenbar die Halogenverbindungen eine stark katalysierende Rolle.

COHEN nimmt an, daß diese Verbindungen im Antimon in Form einer festen Lösung enthalten seien. Es würde sich also auch hier nicht um eine heterogene, sondern um eine homogene Katalyse im starren System handeln.

Schließlich habe ich vor einigen Jahren gezeigt,² daß das Silber — richtiger Silberselenid — und einige andere Metallselenide, diese aber in erheblich schwächerem Maße, die Umwandlung $\text{Se}_B \rightarrow \text{Se}_A$ kräftig katalysierte. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen beiden „dynamisch allotropen“ Formen braucht bei Zimmertemperatur vermutlich Jahre, während sie bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Silberselenid in 2 bis 3 Tagen erfolgt. Die zugesetzten Silbermengen betrugen zwischen 0.1—1 %. Über die Art dieser Katalyse hatte ich keine Untersuchungen angestellt. Es erschien mir wahrscheinlich, daß das Silberselenid mit dem Selen eine feste Lösung bilden würde, daß also eine homogene Katalyse vorläge, und ich erwartete, daß eine obere Grenze der katalytischen Wirkung sich werde finden lassen, die der Grenze der Löslichkeit des Silbers im Selen entspräche. Experimentelle Untersuchungen über das System Selen—Silber, namentlich in unmittelbarer Nähe der Selenseite, lagen so gut wie keine vor.

Wie nun die nachstehende, auf meine Veranlassung ausgeführte experimentelle Studie von E. BERGER eindeutig zeigt, hat sich meine Voraussetzung nicht bestätigt, vielmehr hat es sich gezeigt, daß das Silberselenid als heterogener Katalysator im Selen vorliege, der weder mit dem entstehenden, noch mit dem verschwindenden System in meßbarer Menge feste Lösungen zu bilden imstande ist.

Auch daß es nicht etwa dem Silberselenid beigemengte Verunreinigungen sind, die eine feste Lösung bilden, und so doch eine homogene Katalyse bewirken, konnte bewiesen werden, ganz abgesehen davon, daß zu den Untersuchungen die reinsten Präparate hergestellt und verwendet wurden.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 1; 50 (1904), 291; 52 (1905), 129.

² *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 446; 53 (1907), 298, sowie „Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens“, Hamburg 1907.

Es liegt also bei der Silberkatalyse des Selen zweifellos ein Fall einer heterogenen chemischen Katalyse im starren System vor, und es ist natürlich von Interesse, sich über den Mechanismus einer solchen ein Bild zu machen. In dieser Beziehung können bisher allerdings nur Vermutungen geäußert werden. Offenbar kann es sich nicht um eine Übertragungskatalyse handeln, wie es vermutungsweise für die Katalyse des Systems Eisen-Kohlenstoff durch Mangan und Silicium geäußert worden ist, derart, daß etwa das Silberselenid sich ständig bilde und zerfalle. Dazu ist das Selenid eine viel zu beständige Verbindung, die selbst bei starker Rotglut nicht dissoziiert. Man könnte nun vielleicht die Bildung eines selenreicheren Selenids als Ag_2Se etwa Ag_2Se_2 annehmen, das unbeständig wäre, und somit die Übertragung besorgte, aber für diese Annahme bietet sich wenig Anhalt, da keinerlei Andeutung einer solchen Verbindung im System Selen—Silber gefunden werden konnte. Auch wäre dann die gleichsinnige Wirkung anderer Metallselenide, namentlich des Kupfers und Platins, schwer zu verstehen.

Am wahrscheinlichsten erscheint mir folgende Erklärung:

Ich hatte bereits früher die Annahme geäußert, daß die beiden Selenmodifikationen Se_A und Se_B eine Verbindung, ein Selen-selenid, zu bilden imstande sind,¹ das seinerseits mit den beiden Komponenten feste Lösungen zu bilden vermag. Zu dieser Annahme kam ich durch den Vergleich der Leitfähigkeits-Temperaturkurve des teilweise im Gleichgewicht befindlichen Selen mit derjenigen des Silber- und Kupferselenids. Die gleiche Annahme ist dann von KRUYT² auf Grund der von GUERTLER³ gemachten systematischen Untersuchungen über Konstitution und Leitfähigkeit von Legierungen geäußert worden, und schließlich deuten auch die in nachstehender Abhandlung nach der Abschreckung der Präparate erhaltenen Leitfähigkeits-Umwandlungskurven darauf hin. Der Vorgang bei der Umwandlung scheint nun folgender zu sein: Das Ausgangsprodukt der Umwandlung nach dem Abschrecken ist vorwiegend das Selenid Se_{AB} , dem durch Zersetzung event. ein wenig der Dissoziationsprodukte beigemischt ist. Es finden nun bei konstanter Temperatur die beiden Vorgänge statt:

1. $\text{Se}_{AB} \longrightarrow \text{Se}_A + \text{Se}_B$
- und
2. $\text{Se}_B \longrightarrow \text{Se}_A$.

¹ Z. anorg. Chem. 48 (1906), 394.

² Z. anorg. Chem. 64 (1909), 305.

³ Z. anorg. Chem. 51 (1906), 403.

Von den drei so in Frage stehenden Molekülarten dürfte es nach den Erfahrungen über Adsorption an Kristallen am wahrscheinlichsten sein, daß das Selselenid an den Metallseleniden adsorbierbar ist. Es dürfte also der Vorgang 2 zunächst bei Anwesenheit und Abwesenheit von Silberselenid mit etwa gleicher Geschwindigkeit erfolgen, diese vermindert sich aber bei Abwesenheit des Katalysators sehr rasch wegen Verarmung an Se_B .

Bei Gegenwart des Katalysators dagegen wird das Selselenid durch Adsorption am Katalysator der Lösung ständig entzogen und zerfällt in der adsorbierten Schicht schnell in seine Komponenten, so daß die Nachlieferung von Se_B rasch genug erfolgt und der primäre Vorgang infolgedessen mit praktisch ungehinderter Geschwindigkeit fortschreiten kann. Das Tempo der Reaktion wird also in diesem Falle nur geregelt durch die Geschwindigkeit, mit der das Selselenid zerfällt.

Wie bereits betont, ist es bisher nicht möglich gewesen, in die Einzelheiten des Mechanismus der Selenkatalyse so weit einzudringen, daß der eben geschilderte Verlauf als bewiesen gelten könnte. Vielmehr handelt es sich hier zunächst nur um Vermutungen. Bewiesen ist nur, daß in diesem Falle eine heterogene Katalyse im vollständig starren System vorliegt. Es dürfte dies wohl der erste mit vollständiger Sicherheit ermittelte Fall dieser Art sein. Ich glaube aber durch obige Auseinandersetzung gezeigt zu haben, daß man zu durchaus brauchbaren Vorstellungen gelangt, wenn man annimmt, daß der Mechanismus der Kristallisation und Umwandlung an Keimen identisch ist mit demjenigen der heterogenen Katalyse, unabhängig davon, ob es sich um mehrkomponentige oder einkomponentige Systeme im gelösten, geschmolzenen oder starren Zustande handelt.

Jena, Physik.-Chem. Labor. des Mineralog. Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1913.