

eine beschleunigte Umkristallisation der kleinen Kristalle hervorgerufen werden sollte, brachte keinerlei Besserung. An der Anwesenheit kleiner Kristalle konnten die letzterwähnten Unregelmässigkeiten also nicht liegen. Es blieb nur noch die Erklärung übrig, dass diese relativ sehr grossen Kristalle nicht im Stande sind, die Konzentration an der Elektrode dauernd auf dem Sättigungsgrad zu erhalten, was bei ihrer kleinen Oberfläche ja auch wahrscheinlich ist. Man musste deshalb bei der Darstellung der Präparate mit der Korngrösse so weit herunter gehen, dass einerseits die Oberfläche des Salzes gross genug war, um Sättigung der Lösung an Mercurosulfat zu sichern, andererseits die Körner nicht so klein waren, dass eine Verschiedenheit der Korngrösse von merklichem Einfluss auf die Löslichkeit sein konnte. Dies wurde erreicht, wenn man etwa molekular normale Lösungen der Fällungsmittel unter Umschütteln in dünnem Strahl ineinander laufen liess, wobei dann Kristalle von durchschnittlich einigen Hundertstel Millimetern entstanden. Diese Sulfate waren meist grobkörniger als das Sulfat IV, zeigten aber trotzdem mit diesem und untereinander eine, bis auf wenige Hunderttausendstel Volt gehende Uebereinstimmung in ihrer Wirksamkeit. Wendet man konzentriertere Lösungen an und vereinigt die Fällungsmittel schnell, so entsteht ein mehr oder weniger feinkörniges Salz, das Werte lieferte, die zwischen dem Sulfat I und

den normalen Sulfaten liegen. Hieraus geht hervor, dass der Verschiedenheit der Korngrösse ein maassgebender Einfluss auf das Verhalten des Mercurosulfats zugestanden werden muss.

Nachdem es nun gelungen war, durch Fällung übereinstimmende Präparate zu erzielen, war eigentlich die Frage nach den isomorphen Beimengungen schon erledigt. Es wurden aber auch noch dahin gehende Versuche angestellt. Die Darstellungsmethode der langsamen Fällung gab selbst ein Mittel an die Hand, diese Frage zu entscheiden. Lässt man nämlich einmal das Mercuronitrat langsam in das Natriumsulfat hineinlaufen, das andere Mal das Natriumsulfat in das Mercuronitrat, so können nicht wohl bei der Verschiedenheit der Konzentrationen die gleichen isomorphen Beimengungen auftreten. Die auf diese Weise dargestellten Sulfate zeigten, wie erwartet, in der Tat keine nennenswerten Unterschiede mehr. Zum Ueberfluss wurde dann noch mehrmals bei diesem Verfahren das Natriumsulfat durch Schwefelsäure ersetzt, wobei ganz die gleichen Resultate erhalten wurden.

Einem zufälligen Zusammentreffen ist es nun zu danken, dass bei den bisher in der Reichsanstalt als Normalen benutzten Elementen, wie sich aus der EMK ergibt, nur genügend grobkörnige Sulfate verwendet wurden, so dass eine Aenderung des bisher angenommenen Wertes nicht vorgenommen zu werden braucht.

#### Diskussion.

Professor Luther-Leipzig: Ich möchte den Vortragenden nur erinnern, dass von Herrn Sauer in unserem Institut schon früher ganz ähnliche Beobachtungen beim Kalomel gemacht worden sind, wo ebenfalls die Korngrösse einen ganz deutlichen Einfluss auf die EMK ergab, und zwar im erwarteten Sinne, und wo sich sogar die feinkörnige Form durch Impfen mit einem grösseren Kristall in die grobkörnige Form umwandeln liess.

Dr. von Steinwehr-Charlottenburg: Bei  $Hg_2SO_4$  tritt das von selbst nicht ein. Die Elemente, die Unterschiede von  $\frac{5}{10000}$  Volt

zeigten, haben jahrelang diese Unterschiede behalten, ohne dass eine Aenderung eingetreten ist. Es muss also die Umwandlung beim  $Hg_2SO_4$  ausserordentlich langsam vor sich gehen.

Professor Luther-Leipzig: Beim Kalomel trat die Umwandlung ebenfalls nicht freiwillig ein. Es musste ein grosser Kristall eingebracht werden, sonst waren die Elemente wochenlang unverändert und zeigten konstant die anomale EMK.

Dr. von Steinwehr-Charlottenburg: Es sind solche Impfversuche gemacht worden, aber ohne Erfolg.

Herr Professor G. Bredig-Heidelberg:

#### ÜBER HETEROGENE KATALYSE UND EIN NEUES QUECKSILBEROXYD.

Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern, besonders mit Müller von Berneck und Ikeda<sup>1)</sup>, die katalytischen Wirkungen kolloidaler Metall-Lösungen auf  $H_2O_2$  studiert. Dabei zeigte sich eine Fülle

von Analogieen zu den katalytischen Fermentwirkungen, die namentlich von G. Senter<sup>1)</sup> auch speziell für Blutkatalase, von

<sup>1)</sup> Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899); **37**, 1 (1901).

<sup>1)</sup> G. Senter, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 257 (1903); **51**, 673; **52**, 737; **53**, 604 (1905); W. Issajew, Zeitschr. f. physiolog. Chemie **42**, 102 (1904); **44**, 546; A. Faitelowitz, Dissert. Heidelberg 1904; E. Reiss, Zeitschr. f. klin. Mediz. **56**, Heft 1 und 2.

Issajew für Hefekatalase, von Faitelowitz für Milchkatalase und von anderen durchaus bestätigt worden sind. Ich habe von vornherein, besonders auch aus synthetischen, chemischen und optischen Gründen, den Standpunkt eingenommen, dass wir bei jenen kolloidalen Metall-Lösungen mit „mikroheterogenen“ Systemen zu tun haben, und so war es für mich von grosser Wichtigkeit, das Verhalten derselben mit der Katalyse im makroheterogenen System zu vergleichen, dessen Kinetik ja nach den bekannten schönen Arbeiten von Noyes und Whitney, Drucker, L. Bruner und Tolloczko<sup>1)</sup> und neuerdings ganz besonders von Nernst-Brunner<sup>2)</sup> für gewisse Hauptfälle aufgeklärt ist. Mir waren von vornherein gewisse Gegensätze aufgefallen in dem Benehmen makro- und mikroheterogener Systeme, die mir auch namentlich vom Standpunkte der Fermentchemie interessant erschienen.

I. Vergleich der makro- und mikroheterogenen Platinkatalyse des Wasserstoffsperoxyds (nach Versuchen von Herrn J. Teletow<sup>3)</sup>).

Ich habe daher zunächst mit Herrn Teletow das Studium der Katalyse an Platinblechen in flüssigen Systemen aufgenommen, und zwar zunächst mit  $H_2O_2$  Lösungen<sup>4)</sup>. Wir fanden, dass sich die Aktivität frisch platinierter, mit Sauerstoff elektrolytisch beladener und dann mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmter Platinbleche wider Erwarten ziemlich gut quantitativ reproduzieren liess. Diese Bleche mit einer beiderseitigen Oberfläche von insgesamt 20 qcm kamen nach dem Waschen in ein grosses Becherglas vertikal in bestimmtem Abstände zu einem Rührer, dessen Tourenzahl  $n$  mit einem Elektromotor konstant gehalten werden konnte. Als dann wurde eine verdünnte  $H_2O_2$ -Lösung zugegeben und die katalytische Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie bei E. Brunners Versuchen im heterogenen System bei konstanter Temperatur bestimmt. Es stellte sich bald heraus, dass die Aktivität des Bleches zwar in einer Versuchsreihe meistens genügend lange konstant blieb. Wiederholte man jedoch den Versuch, ohne frisch zu platinieren, so erhielt

1) Noyes und Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897); Drucker, ebenda **36**, 201 u. 693 (1901); Bruner und Tolloczko, ebenda **35**, 283 (1900); Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 314 (1901); **35**, 23 (1904).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 53 u. 88 (1904); **51**, 95 (1905).

3) Die ausführliche Arbeit soll an anderer Stelle erscheinen.

4) Die von Bodenstein und von Ernst bei der Knallgaskatalyse studierten Systeme sind offenbar analoger, aber etwas komplizierterer Art (vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 448 (1901); **46**, 725 [1903]).

man allmählich in aufeinander folgenden Versuchsreihen kleinere Aktivität, aber diese Abnahme der Aktivität konnte in zwei Arten auftreten:

a) Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure konnte die alte Aktivität nicht wieder erreicht werden, sondern nur durch frische Platinierung. Diese Art der Inaktivierung trat um so rascher ein, je konzentrierter das  $H_2O_2$  war und meistens nur durch den katalytischen Gebrauch des Bleches, nicht beim Stehen in Wasser. Dass konzentriertes  $H_2O_2$  die Aktivität des Platins schwächt, darüber finden sich bereits Angaben bei Engler und Wöhler<sup>1)</sup> und bei Bornemann<sup>2)</sup>. Wir nennen diese Erscheinung die „Abnutzung“ des Platins.

b) Oder die ursprüngliche Aktivität konnte durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wieder hergestellt werden. In diesem Falle sagen wir, es sei nur eine zu beseitigende „Vergiftung“ eingetreten.

Die „Abnutzung“ des Platins konnte leicht dadurch vermieden werden, dass wir in nicht zu konzentrierten  $H_2O_2$ -Lösungen arbeiteten und öfters frisch platinieren, namentlich da wir fanden, dass die Aktivität bei unserem Verfahren nicht von Stromdichte, Dauer und Aussehen bei der Herstellung der Platinschwarzschicht abhängt. So erhielten wir (Tabelle 1) mit verschiedenen Platinblechen gleicher Grösse bei nahezu gleicher Tourenzahl die folgenden Versuche bei 25° mit stets frischer Platinierung (die Anfangskonzentration des  $H_2O_2$  war ungefähr 0,3 Mol im Liter).

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Tourenzahl $n$ in Minuten	0,4343 $k$	Flüssigkeitsvolumen $v$ in Kubikcentimeter
1	266	0,0042	900
6	272	0,0039	900
31	240	0,0039	900
21	275	0,0074	450
17	275	0,0075	450
57	285	0,0080	450

Es stellte sich ferner in vollständiger Uebereinstimmung mit den Versuchen E. Brunners an anderen heterogenen Reaktionen bei dieser Art der heterogenen Katalyse folgendes heraus:

1. Das isotherme Zeitgesetz der Reaktion lautet:

$$(I) \quad -\frac{dC}{dt} = kC, \text{ bzw. } 0,4343k = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{C_1}{C_2},$$

worin  $C_1$  und  $C_2$  die Konzentrationen der  $H_2O_2$ -Lösung am Anfang und am Ende der Zeit  $t$

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 7 (1901).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 18 (1903).

bedeuten. Als Beispiele, deren wir sehr zahlreiche haben, seien folgende Versuche in der Tabelle 2 gegeben:

Versuch Nr. 6. $v = 900$ ccm.			Versuch Nr. 57. $v = 450$ ccm.			
$\Delta t$ in Min.	$n$	Titer 0,4343 $k$	$\Delta t$ in Min.	$n$	Titer 0,4343 $k$	
0	270	22,52	0	285	23,89	
18	275	18,85	0,0043	11,5	285	19,30
21	275	15,42	0,0042	15,6	285	14,50
16	265	13,47	0,0037	15,4	285	10,95
26	280	10,90	0,0035	Mittel	285	0,0080
39	270	7,58	0,0040			
Mittel	272		0,0039			

Wir wollen hier daran erinnern, dass auch bei kolloidalem Platin im allgemeinen ein Zeitgesetz erster Ordnung für diese Reaktion gefunden wurde, bei dem freilich oft ein sekundäres Ansteigen der Konstante während des Versuches bemerkt wird.

2. Die „Geschwindigkeitskonstante“ 0,4343  $k$  ist umgekehrt proportional dem Flüssigkeitsvolumen  $v$ , wie z. B. folgende Versuche in Tabelle 3 ausser den obigen beweisen:

Versuch Nr.	$n$	$v$	0,4343 $k$
34	235	450	0,0060
33	245	675	0,0046
48	255	450	0,0067
47	250	1350	0,0020

3. Die „Geschwindigkeitskonstante“ 0,4343  $k$  ist proportional der wirksamen Oberfläche  $F$  des Bleches. Hierbei kommt es nicht auf die Rauigkeit des Mohrüberzuges, sondern nur auf die „quadratische Gesamtdimension“ des Bleches an, was völlig den Versuchen Bruners und Tolloczkos entspricht.

4. Bei konstantem Abstände des Rührers vom Platinblech ist die „Geschwindigkeitskonstante“ annähernd proportional der  $\frac{2}{3}$  Potenz der Tourenzahl  $n$ .

Versuch Nr.	Tourenzahl $n$	0,4343 $k$ beob.	ber.
87	85	0,0028	—
88	156	0,0042	0,0042
89	255	0,0060	0,0058
90	393	0,0073	0,0077

Für die makroheterogene  $H_2O_2$ -Katalyse durch Platinbleche können wir also offenbar denselben Ansatz machen, wie bei manchen anderen heterogenen Reaktionen mit unendlich grosser chemischer Geschwindigkeit an der Grenzfläche im Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit und mit Nernst-Brunner bei konstanter Tourenzahl schreiben:

$$(2) \quad k = \frac{1}{0,4343 t} \log_{10} \frac{C_1}{C_2} = \frac{FD}{\delta v}$$

oder nach (1) und (2)

$$(3) \quad \delta = \frac{0,4343 FD}{(0,4343 k) v},$$

worin  $\delta$  die Dicke der bei gegebener Tourenzahl am Blech adhärierenden Flüssigkeitsschicht, in welcher die Diffusion stattfindet, und  $D$  den Diffusionskoeffizienten des  $H_2O_2$  bedeutet. In unseren Versuchen über makroheterogene Platin-katalyse berechnen wir so bei frisch platinieren Blechen mit  $D = 60 \cdot 10^{-5}$  qcm/Min. (Schätzung nach Henri),  $n = 250$ ,  $F = 20$  qcm,  $v = 450$  ccm und 0,4343  $k = 0,008$  die Schichtdicke  $\delta = 0,014$  mm, was durchaus zu den Werten Bruners für andere heterogene Reaktionen passt, welcher Werte von 0,02 bis 0,05 mm fand.

Dieselbe Rechnung hat V. Henri<sup>1)</sup> auf der vorjährigen Hauptversammlung in Karlsruhe auch auf unsere Versuche mit kolloidalem Platin ausgedehnt und ist dabei zu der ungeheuerlichen Schichtdicke von  $\delta = 3,6$  mm gelangt. Es ist ihm aber dabei, wie jetzt Herr Teletow bei der Revision von Henris Rechnung auf meine Veranlassung festgestellt hat, ein kleines Versehen unterlaufen, indem er in Formel(3) das Volumen  $v$  der Flüssigkeit vergessen hat, welches in seinem Falle 50 ccm betrug, so dass wir für kolloidales Platin den viel plausibleren Wert  $\delta = \frac{3,6}{50} = 0,07$  mm erhalten.

Wir berechnen aus ähnlichen Versuchen, die ich mit Ikeda angestellt habe, für kolloidales Platin ( $F = 3$  qcm für 0,08 mg Platin in Kügelchen von höchstens 0,1  $\mu$  Durchmesser in 50 ccm Wasser mit  $[0,4343 k] = 0,025$ ) die „fiktive“ Schichtdicke der Diffusion zu  $\delta = 0,067$  mm, also einen Wert, der immerhin noch ungeheuer gross ist gegenüber den Dimensionen und mittleren Abständen der Platinteilchen. Bereits auf der letzten Hauptversammlung habe ich Herrn Henri gegenüber betont, dass mir für die Kolloide nicht ohne weiteres die ideale Gleichung von Nernst-Brunner anwendbar erscheint, nicht bloss, wie schon Nernst hervorhob, wegen des Gegenstromes des sich entwickelnden Sauerstoffes, sondern auch wegen des gänzlich unbekanntem Einflusses der Teilchenbewegungen in der Flüssigkeit, welche eine besondere Form des Rührens darstellt<sup>2)</sup>.

Es ist nach dem Verhältnis von Platinmenge und Gesamtflüssigkeit durchaus unwahrscheinlich, dass diese mikrohetero-

1) Z. f. Elektroch. II, 790, 794, 948 (1905).

2) Vergl. auch Senter, l. c.; H. J. S. Sand, Zeitschr. f. physik. Chemie 51, 641.

rogene Teilchenbewegung eine ebenso starke Grössenordnung der Durchrührung bewirkt, wie der Rührer bei den **makroheterogenen** Systemen, und so scheint mir gerade die relativ bedeutende Grösse der berechneten „fiktiven“ Schichtdicke nur ein Maassstab dafür zu sein, wie schlecht verhältnismässig die Durchrührung der Flüssigkeit durch die Eigenbewegung der kolloidalen Platintheilchen ist, falls hier überhaupt die Oberfläche  $F$  richtig berechenbar ist. Ein anderer, besonders interessanter Unterschied zwischen der makroheterogenen und der mikroheterogenen Platinkatalyse des  $H_2O_2$  ergab sich, als wir die Wirkung des Zusatzes von Alkali studierten.

Bei Platinblechen fanden wir auch hier nach Tabelle 5, Versuch 59b das Zeitgesetz erster Ordnung vollkommen erfüllt, während ich mit meinen früheren Mitarbeitern bei kolloidalen Metall-Lösungen bei Alkalizusatz (Tabelle 5) ein ganz anderes zeitliches Verhalten gefunden habe, nämlich dass in gewissen Spezialfällen, ähnlich wie bei manchen Fermentfällen<sup>1)</sup>,  $-\frac{dC}{dt} = k$ , also die Geschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des katalysierten Stoffes  $H_2O_2$  war, gerade wie das V. Henri<sup>2)</sup> für die Invertinwirkung auf gewisse Zuckerlösungen gefunden hat.

Als Henri aber dieselbe Fermentlösung auf einer Gelatineschicht **fixierte** und so als makroheterogenes System nur durch Diffusion auf eine Zuckerlösung wirken liess, fand er natürlich auch eine der Zuckerkonzentration proportionale Geschwindigkeit. In **alkalischer**  $H_2O_2$ -Lösung haben wir also bezüglich des Zeitgesetzes denselben Unterschied zwischen **Platinkolloid** und **Platinblech** gefunden, wie Henri zwischen seiner Fermentlösung und der mit Gelatine **fixierten** makroheterogenen Fermentplatte.

Tabelle 5.

Platinblech. Versuch 59b. $\frac{1}{200}$ mol $NaOH$ ; $v = 450$ .				Kolloidales Platin. von Berneck. $\frac{1}{256}$ mol $NaOH$ ; $\frac{1}{200000}$ g/Atom $Pt$ i. Lit.			
$\Delta t$ in Min.	n	Titer	0,4343	$t\Delta$ in Min.	Titer	$-\frac{dC}{dt} = k$	
0	235	27,7	—	0	26,3	—	
13,5	235	22,3	0,0070	6	23,5	0,47	
17,6	240	16,85	0,0069	15	18,9	0,50	
16,5	240	13,00	0,0068	25	13,0	0,53	
15,7	235	10,17	0,0068	35	7,8	0,53	

1) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 298 (1899).  
2) Compt. rend. **142**, 97 (1906).

Noch drastischer ist der von uns gefundene Unterschied zwischen makroheterogener und mikroheterogener Platinkatalyse und die gleichzeitige Analogie zu der makroheterogenen und mikroheterogenen Fermentwirkung nach Henri in dem **Temperaturkoeffizienten** der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei **Platinblechen** fanden wir nämlich den Temperaturkoeffizienten ganz erheblich kleiner als ich ihn früher mit Müller von Berneck bei der **Platinkolloidkatalyse** gefunden hatte. Obwohl die einzelnen Versuche oft nicht unerhebliche Schwankungen zeigten, so erhielten wir doch im Mittel an Platinblechen recht genau gleiche Werte für gleiche Temperaturintervalle ungefähr entsprechend der Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit, im Mittel nämlich für  $\frac{k_{T+10^0}}{k_T} =$

bei 25 bis 35 <sup>0</sup>	35 bis 45 <sup>0</sup>	45 bis 55 <sup>0</sup>
1,28	1,28	1,28

(Einen ähnlichen Wert hat übrigens Bodenstein [l. c.] bei der Knallgaskatalyse gefunden.)

Dagegen hatte sich beim mikroheterogenen Platinkolloid ergeben:

$$\frac{k_{T+10^0}}{k_T} = 1,7.$$

Ganz analog hat Henri (l. c.), dessen Arbeit übrigens erst erschien, nachdem wir bereits diesen Unterschied bei Platin festgestellt hatten, bei makroheterogener Fermentwirkung den Temperaturkoeffizienten

$$\frac{k_{T+12^0}}{k_T} = 1,4,$$

bei „gelöstem“ Ferment, d. h. bei wahrscheinlich mikroheterogener Fermentwirkung, dagegen den Koeffizienten

$$\frac{k_{T+12^0}}{k_T} = 1,9$$

gefunden, der dem unsrigen recht nahe kommt. Wir sahen also:

Tabelle 6.

System	$\frac{k_{T+10^0}}{k_T}$ bei Platin	$\frac{k_{T+12^0}}{k_T}$ bei Ferment
Makroheterogen	1,3	1,4
Mikroheterogen	1,7	1,9

Auch der Einfluss der Viskosität des Mediums<sup>1)</sup> zeigte sich bei der makroheterogenen Platinblechkatalyse als ein wesentlich geringerer als bei der mikroheterogenen Kolloidkatalyse, wie wir durch Zusatz von Zuckerlösungen festgestellt haben. Während 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Zuckerzusatz beim mikroheterogenen System einen Rückgang der Geschwindigkeitskonstante

1) Vergl. R. O. Herzog, Zeitschr. f. allgem. Physiologie **4**, 180 (1904).

um 53% verursachte, bewirkte er im makroheterogenen System nur einen solchen von 33% unter gleichen Umständen, und, um eine Abnahme der Geschwindigkeit um 72% zu erreichen, musste man im makroheterogenen 34% Zucker, im mikroheterogenen Systeme dagegen nur 15% Zucker zu setzen.

Nach dem Gesagten erscheint als die (auch schon von Senter und Sand [l. c.] spekulativ gegebene) plausibelste Erklärung des Unterschiedes zwischen makro- und mikroheterogenem System hier die, dass durch Erhöhung der Temperatur hauptsächlich die Eigenbewegung der Teilchen im Kolloid und damit die Durchrührung selbst auch erhöht, bei Zusatz viskoser Stoffe dagegen die Durchrührung selbst auch erheblich verlangsamt wird, während wir im makroheterogenen Systeme wenigstens die Tourenzahl des Rührers und damit die Durchrührung bei Temperatur- oder Viskositäts-erhöhung konstant halten können. Diese Annahme haben wir nun durch die ultramikroskopische Beobachtung der Teilchenbewegung im Ultramikroskop, das uns von der Firma Leitz in Wetzlar freundlichst zur Verfügung gestellt war, bestätigen können. Bei geringer Temperatursteigerung (21 bis 35°) war eine merkliche Steigerung der Teilchenbewegung, bei Glycerinzusatz eine deutliche Herabsetzung derselben zu bemerken, so dass in dieser Teilchenbewegung neben einer Aenderung der aktiven Oberfläche und Teilchenzahl<sup>1)</sup> sehr wohl auch ein wesentlicher Unterschied zwischen makroheterogener und mikroheterogener Katalyse in vielen Fällen gesehen werden kann.

## II. Ueber Quecksilberperoxydat.

(Nach Versuchen von Herrn A. v. Antropoff<sup>2)</sup>.)

Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass wir nur mit kinetischen Messungen die Probleme der Kontaktwirkungen und der Fermentchemie werden lösen können, vielmehr muss die Aufgabe auch vom rein chemischen Standpunkte aus angegriffen werden. Ein kleiner Beitrag dazu ist vielleicht die Tatsache, dass es uns gelungen ist, beim Studium der Kontaktwirkungen des Quecksilbers auf Wasserstoffsperoxyd einen Stoff zu isolieren, der zur

Klasse der von Engler<sup>1)</sup> und anderen als Ursache mancher Katalysen angesehenen sehr instabilen Metallsperoxyde, bezw. Moloxyde gehört. Beim Studium<sup>2)</sup> der von mir mit Weinmayr entdeckten und mit E. Wilke (nach Vorbild der Ostwaldschen<sup>3)</sup>) Chromversuche in den folgenden Sphygmogrammen (siehe Fig. 212 bis 216) graphisch registrierten, periodisch pulsierenden Kontaktwirkung des Quecksilbers auf den  $H_2O_2$ -Zerfall war mir die oft eigentümliche Färbung des sich bei dieser schönen Erscheinung auf der Quecksilberkuppe bildenden Ueberzuges aufgefallen, die keineswegs der gewöhnlichen Quecksilberoxyde entsprach. Ich habe daher Herrn von Antropoff veranlasst, diesen Niederschlag zu isolieren, der zwar bei Einwirkung von konzentriertem  $H_2O_2$  auf Quecksilber in der Kälte wohl als bronzefarbige bis braunrote Haut entstand, aber wegen seiner Zersetzlichkeit sich nicht vom Metall trennen liess. Wir versuchten daher seine Synthese aus Quecksilberoxyd und konzentriertem Wasserstoffsperoxyd, obwohl seit Thénards klassischen Untersuchungen bekannt ist, dass beide Körper aufeinander bei Zimmertemperatur heftig zersetzend einwirken (Versuch). Nun war mir aber bekannt, dass diese Zersetzung (Reduktion des  $HgO$  durch  $H_2O_2$  und Katalyse des letzteren durch das entstandene Metall) durch Spuren von Alkali ausserordentlich beschleunigt wird, so dass wir sie in der Tat in einer Kältemischung durch Zusatz einer Spur  $H^+$ -Ion hintenanhalten konnten. Es genügt hierzu oft schon die Verwendung eines auf trockenem Wege aus Nitrat hergestellten roten Oxydes, welches noch äusserst geringe Spuren von Säure in Form von basischem Nitrat enthielt. Durch diese systematische Eindämmung der Katalyse also konnten wir  $HgO$  und 30%  $H_2O_2$  zur Koexistenz und Vereinigung in tiefer Temperatur zwingen und erhielten so aus dem roten Quecksilberoxyd einen tiefrotbraunen Körper (Demonstration), der beim Abfiltrieren ohne besondere Vorsicht stürmisch Gas entwickelte, mit Wasser gewaschen Wasserstoffsperoxyd abspaltete, sich in der Kälte filtrieren und bei raschem Trocknen auch eine Zeit lang mehr oder weniger im unzersetzten Zu-

1) C. Engler und J. Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig, 1904.

2) G. Bredig und J. Weinmayr, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 601 (1903); G. Bredig und E. Wilke, Verhandl. d. naturhist. medic. Vereins Heidelberg. N. F. **8**, 165 (1905).

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 212 (1900); F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 119 (1905).

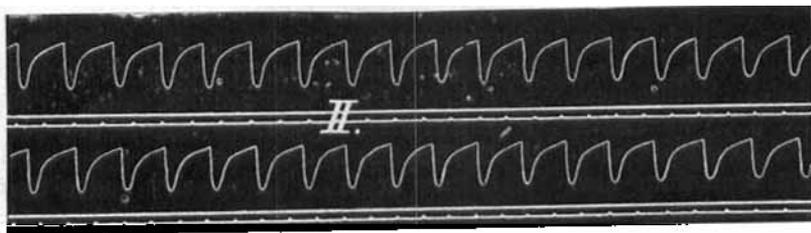
1) Ich halte es nämlich nach Erfahrungen bei der Katalyse mit  $Ag$ ,  $Hg$ ,  $MnO_2$  u. s. w. nicht für ausgeschlossen, dass auch  $Pt$  spurenweise in  $H_2O_2$  löslich ist.

2) Die ausführliche Mitteilung soll an anderer Stelle erscheinen.

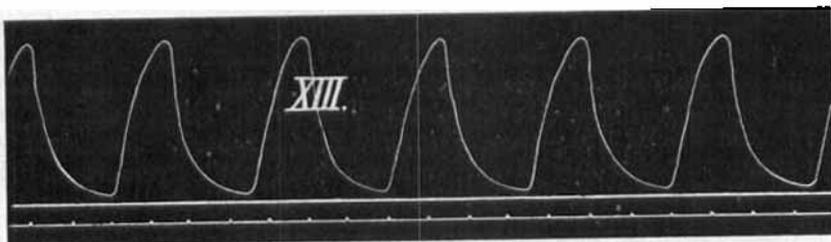
stande halten lässt. Die besten Analysen des Körpers erhielt man aber auf nassem Wege durch quantitative Ausführung

gebunden wird, indem man den Titer derselben unter gleichzeitiger Messung und Abrechnung der geringen, durch Zersetzung der Lösung entweichenden

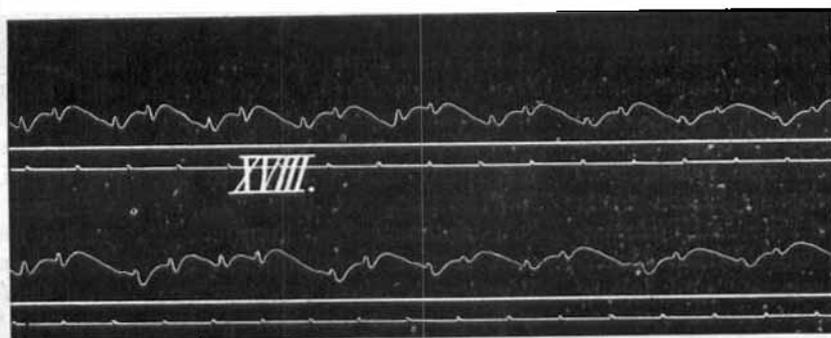
Ordinate: Reaktionsgeschwindigkeit; Abscisse: Zeit; Zeitmarke: 5 Sekunden.



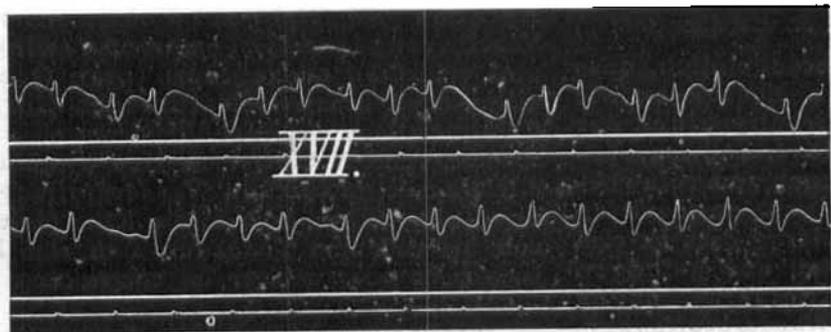
Normale Schwingungsform.



Zusatz von Ammoniumcitrat.



Zusatz von Agar-agar.



Zusatz von Agar-agar.

Fig. 212 bis 215.

seiner Synthese, indem man feststellte, wieviel aktiver Sauerstoff durch eine gewogene Menge Quecksilberoxyd in der Kälte aus einer bekannten  $H_2O_2$ -Lösung

halten, da die gefundenen Wassermengen stets kleiner als 1 H auf 2 Hg waren und

Sauerstoffmenge möglichst bis zur Konstanz mehrere Tage verfolgte. Wir fanden so in neun verschiedenen Versuchen in dem braunroten Niederschlage durch Synthese auf je 200 g Quecksilber

Gramm Sauerstoff				
31,1	31,6	30,8	31,1	30,3
30,3	30,3	29,9	30,6	
Mittel 30,7				

Wurde der Niederschlag schnell abfiltriert und im nassen Zustande sofort nach der Methode von Bylerts<sup>1)</sup> analysiert, so erhielten wir

33,2	32,9
Mittel 33,1	

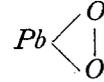
Nehmen wir das Mittel aus den nach beiden Methoden erhaltenen Mittelwerten, so erhalten wir auf 200 g Quecksilber 31,9 g Sauerstoff, was recht gut auf die Formel  $HgO_2$  stimmt. Wir haben auch versucht, durch Erhitzen des möglichst rasch im Exsikkator in der Winterkälte getrockneten neuen Peroxydes im trocknen Kohlensäurestrom à la Dumas gleichzeitig seinen Sauerstoffgehalt und seinen eventuellen Wassergehalt zu bestimmen, doch sind diese Analysen wegen der raschen Zersetzlichkeit beim Trocknen und der Explodierbarkeit des neuen Körpers beim Erhitzen ohne scharfe Ergebnisse geblieben. Doch scheint derselbe kein sogen. Konstitutionswasser zu ent-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 342 (1891).

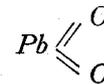
wahrscheinlich nur von der mangelhaften Trocknung in der Kälte herrührten. Der neue Körper spaltet beim Liegen langsam, dagegen beim Uebergießen mit Alkali stürmisch Sauerstoffgas ab (Versuch) und wird dabei im ersteren Falle zu gelbem Quecksilberoxyd, während im zweiten Falle zuerst gelbes Quecksilberoxyd und dann rasch aus diesem Quecksilber entsteht. Bei raschem Erhitzen im trockenen Zustande explodiert er meist ziemlich heftig (Versuch); wir haben ein Präparat gehabt, welches bereits beim Herabwerfen einer Messerspitze von Tischhöhe auf den Fussboden detonierte. Auch beim Reiben unter Wasser treten kleine lokale Explosionen ein. Es verdient erwähnt zu werden, dass die Explosivität und Zersetzlichkeit dieser Peroxydate in der Reihe *Na, Li...Ba, Mg, Zn, Cd, Cu, Hg* mit Abnahme der Elektroaffinität ihrer Metalle (nach Bodländer und Abegg betrachtet) in ähnlicher Weise zunimmt, wie bei den Aziden der Metalle, von welchen man nach

wertigen Quecksilbers. Die analogen, aber viel stabileren Verbindungen des *Mg, Cd, Zn* und *Cu* sind bereits bekannt<sup>1)</sup>. Unseres Erachtens sollte man bei der Nomenklatur auch der Alkaliperoxyde besser unterscheiden zwischen solchen Salzen des Wasserstoffsperoxydes wie *BaO<sub>2</sub>, CuO<sub>2</sub>, HgO<sub>2</sub>*, die wir „Peroxydate“ zu nennen vorschlagen, und den echten höherwertigen Superoxyden der Metalle wie *PbO<sub>2</sub>* und *MnO<sub>2</sub>*.

Beim Blei wäre z. B. sogar der Fall möglich, dass ein dem *HgO<sub>2</sub>* analoges isomeres Salz, das Plumbiperoxydat,



zu dem gewöhnlichen Bleisuperoxyd



existiert und sich synthetisch ebenso wie *HgO<sub>2</sub>* erhalten lässt. Derartige Isomerieen sind bereits



Fig. 216. Zusatz von sehr verdünnter Wasserglaslösung.

Th. Curtius und J. Rissom<sup>1)</sup> die Alkaliazide im festen Zustande ziemlich hoch erhitzen kann, während das *Hg*-Salz im festen Zustand und die Platinverbindung sogar bereits in wässriger Lösung sehr explosiv ist. Uebergießt man das neue „Quecksilberperoxydat“ mit Wasser, so tritt zunächst Hydrolyse unter *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*-Abspaltung und dann *O<sub>2</sub>*-Entwicklung, beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure aber Ozonentwicklung ein. Säuren spalten Wasserstoffsperoxyd ab, daher darf bei der Herstellung der *Hg*-Verbindung der Zusatz von *H*<sup>+</sup>-Ion zur Dämpfung der Katalyse nur sehr gering sein. Alle diese Reaktionen führen zu der Ansicht, dass wir hier ein Quecksilberoxydsalz des bekanntlich, wie ich mit Calvert<sup>2)</sup> gezeigt habe, als schwache Säure fungierenden *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* vor uns haben und nicht etwa ein Oxyd eines vier-

von Luther und Schilow<sup>2)</sup> als denkbar bezeichnet worden. Bei Mangan glaube ich bereits experimentelle Andeutungen solcher zu besitzen. Wir wollen nunmehr auch versuchen, die Peroxyde der edleren Metalle in ähnlicher Weise zu erhalten, da sie wahrscheinlich die von Engler vermutete Ursache der *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*-Katalysen und anderer interessanter Erscheinungen sind. Auch bei den Fermenten werden ja ähnliche Zwischenverbindungen zwischen Substrat und Katalysator angenommen. Der Weg, letztere zu isolieren, wäre meines Erachtens auch derselbe wie bei Isolierung unseres Quecksilberperoxydates, nämlich Einwirkung von Substrat und Ferment in möglichst konzentrierten Mischungen in der Kälte und unter Dämpfung der Katalyse.

1) Journ. f. prakt. Chemie (zweite Folge) **58**, 261 (1898).

2) Z. f. Elektroch. **7**, 622 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 513 (1901).

1) Vergl. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie **2** (2); O. Dammer, Handb. d. anorg. Chemie (Thénard, Krüss, Kuriloff, Haas, Ruff, Foregger u. a.).

2) Zeitschr. f. physikal. Chem. **46**, 812 (1903).

### Diskussion.

Professor van't Hoff-Berlin: Ich möchte nur fragen, ob man die Reaktion, die so lange auf sich warten lässt, nicht durch Impfen auf einmal erzeugen kann.

Professor Bredig-Heidelberg: Das habe ich noch nicht probiert. Ich habe aber den Verdacht, dass das demonstrierte, späte und allmähliche Heftigwerden der Zersetzung und Kata-

lyse überhaupt daher rührt, dass das Quecksilberoxyd spurenweise selbst eine Base ist, Hydroxylionen enthält, und dass es sich zuerst auflösen und bis zum bestimmten Grad das  $H^+$ -Ion des  $H_2O_2$  neutralisieren muss, bis die Katalyse eintritt. Aber etwas Genaueres weiss ich darüber noch nicht.

Professor Ruff-Danzig: Ich möchte an den Vortragenden die Frage richten, innerhalb welcher Wasserstoffsuperoxyd-Konzentrationen die neue Quecksilberverbindung sich bildet und beständig ist; wohl nur in hochprozentigem Wasserstoffoxyd?

Professor Bredig-Heidelberg: Darüber haben wir Versuche angestellt, die allerdings ziemlich schwierig quantitativ zu machen sind. Es scheint in der Tat so, als wenn auch die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds quantitativ definiert werden muss, wenn man das feste Quecksilbersalz haben will. Es sieht so aus, dass, wenn man unter eine bestimmte Wasserstoffsuperoxyd-Konzentration geht, man den Körper nicht mehr bekommt, was ja auch nach dem Massengesetz für die Hydrolyse natürlich ist. Wir arbeiten meist mit 30%  $H_2O_2$ . Der Körper scheint aber auch noch mit zehnprozentiger Lösung zu entstehen. Wir haben es auch schon dahin gebracht, dass das Waschwasser Filtrate konstanter  $H_2O_2$ -Konzentration gab. Aber quantitative Zahlen wollen wir noch nicht bestimmt geben.

Professor Euler-Stockholm: In Bezug auf die Bemerkung, dass nach den eben erwähnten Versuchen des Herrn Vortragenden die Reaktion im homogenen System erster Ordnung ist, möchte ich fragen, ob das nur für Lösungen bestimmter Wasserstoffsuperoxyd-Konzentrationen gilt oder für jeden Wasserstoffsuperoxyd-Gehalt und ob jetzt eine Proportionalität zwischen Platinkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wurde.

Professor Bredig-Heidelberg: Ich weiss nicht, ob ich den Herrn Vorredner richtig verstanden habe. Wir haben es in unseren ersten Arbeiten bereits ausgesprochen, dass es nur angenähert ein Zeitgesetz erster Ordnung im mikroheterogenen System und in grossen Intervallen keine Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Platinkonzentration gibt. Ich vermute, das hängt mit der fiktiven Rührgeschwindigkeit zusammen, dass sich die Platinteilchen gegenseitig beeinflussen, oder mit einer Auflösung des Platins. Aber ich will hierüber vorläufig noch nichts Bindendes sagen.

Professor Luther-Leipzig: Ich möchte die ganz kurze Bemerkung machen, dass Herr Dr. Stuer und ich gelegentlich unserer Ozonversuche bei der Einwirkung von Ozon auf Quecksilber und Quecksilberoxyd eine eigentüm-

liche chemische Erscheinung beobachtet haben, auf die näher einzugehen aber wohl die Zeit fehlen würde. Ich will nur erwähnen, dass hierbei manchmal ein intensiv riechendes giftiges Gas entstand.

Was die vom Vortragenden vorgeschlagene Nomenklatur betrifft, so möchte ich darauf hinweisen, dass sich seine „Peroxydate“ im wesentlichen mit den „Antozoniden“ Schönbeins, den „Holoxyden“ Traubes und den „Moloxyden“ Englers decken. Herr Schilow und ich haben darauf hingewiesen, dass es sich in diesen Fällen um Derivate, resp. Salze des Hydroperoxyds handelt. Wir haben auch betont, dass ausser den bisher angenommenen zwei Klassen von „Peroxyden im weiteren Sinne“ noch eine dritte anzunehmen ist, die sich als Derivate, bezw. Salze des Sauerstoffhydrats charakterisieren und die wir vorläufig „Oxygenide“ nannten.

Professor Bredig-Heidelberg: Ich möchte hierzu bemerken, dass wir probiert haben, ob ein Quecksilbersuperoxyd mit Ozon entstände. Wir haben aber dabei bisher keines erhalten. Dagegen nimmt das Quecksilber bei Ozonbehandlung eine eigentümliche zähe Beschaffenheit an. Worauf das beruht, ob das eine neue Erscheinung oder einfach nur eine ganz triviale Verunreinigung des Quecksilbers mit einem Oxyd ist, darüber kann ich noch nichts sagen.

Ich wollte auch betonen, dass die Theorie der Autoxydationen u. s. w. mit Hilfe intermediärer Superoxyde besonders von Engler, Bach u. a. ausgegangen ist, und dass der Name Holoxyd oder Moloxyd mir nur deshalb für Verbindungen vom Typus des Quecksilberperoxydates, die anorganisch sind, nicht besonders zusagt, weil ich glaube, dass es auch z. B. organische Verbindungen gibt, die ein Gramm-Molekül Sauerstoff angelagert enthalten und die man nicht als Salze charakterisieren kann. Zum Unterschied von diesen wollen wir durch den Namen Peroxydate gerade ausdrücken, dass wir Salze haben und nicht bloss Anlagerungen von 1 Molekül Sauerstoff. Der Name „Moloxyd“ oder „Holoxyd“ wäre also als allgemeinerer Begriff beizubehalten und der Name „Peroxydate“ (etwa in Analogie zu „Chlorate“ u. s. w.) würde eine besondere Art derselben, nämlich die Salze des Wasserstoffsuperoxyds bezeichnen.

Professor Euler-Stockholm: Ich möchte noch kurz fragen, ob Professor Bredig Erfahrungen hat über die Beobachtung von Liebermann, dass Platin durch Ozon vergiftet wird. Ich selbst konnte Liebermanns Versuche nur teilweise bestätigen.

Professor Bredig-Heidelberg: Ich kann nur sagen, dass ich die Versuche jetzt wiederholen lasse; aber es sind ungeheure Schwierigkeiten

bei Platinkolloidkatalyse, die von Liebermann benutzten Gase genügend zu reinigen. Das Platin wird ja bekanntlich schon durch Spuren von Gasverunreinigungen leicht vergiftet, und über diesen Punkt finden sich bei Liebermann keine Angaben.

Herr A. von Antropoff-Heidelberg: Betreffs der Einführung einer neuen Bezeichnung „Peroxydate“ für eine Klasse von Sauerstoffverbindungen möchte ich noch auf folgendes aufmerksam machen. Schönbein hat die Unterscheidung zweier verschiedener Formen des aktiven Sauerstoffs eingeführt, die er Ozon und Antozon nannte. Mit grosser Schärfe unterscheidet er stets die von diesen beiden verschiedenen Sauerstoffformen abgeleiteten Körper-

klassen als Ozonide und Antozonide, ohne wissen zu können, dass, während die Ozonide richtige Oxyde sind, die Antozonide Verbindungen sein könnten, in welche der Sauerstoff als Anion des Wasserstoffperoxyds eingetreten ist und in den Metallverbindungen als richtiges Anion der Säure Wasserstoffperoxyd enthalten ist, weshalb für diese Körper hier der Name Peroxydate vorgeschlagen wurde.

Wenn ich die Literatur hierauf auch nicht genauer geprüft habe, so glaube ich doch, dass in gleicher Weise sich vom Anion des Wasserstoffperoxyds die Sauerstoffverbindungen ableiten lassen, welche Traube „Holoxyde“, Engler „Moloxide“ und Manchot „Primäroxyde“ genannt hat.

Herr Professor Ernst Cohen-Utrecht:

### PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER SILBER UND GOLD.

Meine Herren! Ich möchte versuchen, Ihnen in den mir zugemessenen 20 Minuten einen Eindruck zu geben von einer in Gemeinschaft mit Herrn Dr. J. W. van Heteren ausgeführten Untersuchung, die sich nahe anschliesst an Untersuchungen über Allotropie, welche in den letzten Jahren in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind.

Bei diesen Untersuchungen handelte es sich nicht nur darum, festzustellen, ob vielleicht von bekannten Elementen noch unbekannt, allotrope Formen existenzfähig sind, sondern andererseits auch darum, manche der in der Literatur angegebenen, vermeintlich allotropen Formen näher zu untersuchen und klarzulegen, ob es sich in diesen Fällen wirklich um Allotropie handelt.

In dieser letzteren Richtung liegen Untersuchungen von Julius Thomsen vor, welche schon von etwa 20 Jahren her datieren und welche, wie mir scheint, noch jetzt von ihrem Autor selbst als richtig betrachtet werden, denn in der vor einigen Tagen erschienenen neuen gekürzten Ausgabe seiner thermochemischen Untersuchungen sind diese Untersuchungen wieder unverändert aufgenommen worden.

Es handelt sich darum, dass, falls man eine neutrale Lösung von  $AuCl_3$  einerseits behandelt mit  $SO_2$ , es sei in Gasform, es sei in Wasser gelöst, oder falls man  $AuBr_3$  nimmt und dieses ebenfalls mit  $SO_2$  behandelt, oder dass man ausgeht von  $AuBr$ , bzw. von  $AuCl$  und diesen Stoff ebenfalls mit  $SO_2$  behandelt, man dann nach Thomsen drei verschiedene allotrope Formen des Goldes erhält, welche er durch die Namen  $Au$ ,  $Au_\alpha$  und  $Au_\beta$  unterscheidet.

Diesen Schluss zieht er aus der Beobachtung, dass bei gewissen thermochemischen Vorgängen, welche ich hier der Kürze halber nicht vorführen will, verschiedene Wärmemengen

entwickelt werden, und zwar so, dass man sagen kann, dass  $Au_\alpha = Au + 3210 \text{ g/cal}$ ,  $Au_\beta = Au + 4700 \text{ g/cal}$ .

Ich kann mich in diesem Augenblick nicht dabei aufhalten, wie man nachweisen kann, dass die betreffenden thermochemischen Zahlen nicht genügend begründet sind. Aber ich will darauf hinweisen, dass es, wie Ihnen übrigens bekannt sein dürfte, eine sehr einfache Methode gibt, um die Richtigkeit von Thomsens Angaben näher zu prüfen. Man untersucht die verschiedenen Formen auf ihr elektromotorisches Verhalten, wie es z. B. mittels dieses einfachen Apparates geschehen kann. Man gibt in die vier Schenkel desselben die zu untersuchenden Metallpulver und schüttet eine Goldchloridlösung darüber. Sodann werden die Potentialdifferenzen zwischen je zwei der Pulver in der Poggendorffschen Schaltung gemessen.

Bei dieser Untersuchung hat sich nun herausgestellt, dass, wenn ich z. B. das Gold nehme, welches wir nach Thomsen mit  $Au$  bezeichnen, und das auch nach seiner Vorschrift bereitet worden ist, die Potentialdifferenz zwischen dieser Form und den anderen Formen des Goldes von derselben Ordnung ist, wie diejenige zwischen zwei verschiedenen Proben derselben Form.

Dann stellte sich aber ferner heraus — und ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen — dass, wenn man die Arbeit von Thomsen sorgfältig liest, dann eigentlich schon darin ein Passus zu finden ist, der die weitere Schlussfolgerung, dass es sich hier um allotrope Modifikationen handeln könnte, von vornherein ausschliesst. Thomsen sagt nämlich: Durch schweflige Säure wird die Bromidlösung reduziert, wobei sich erst Bromür, dann Gold ( $Au_\alpha$ ) bildet. Andererseits sagt er: Eine Lösung von  $AuBr$  mit  $SO_2$  behandelt, liefert  $Au_\beta$ , und Sie sehen, dass