

Hagen i. W.⁹⁸) wendet mit Vorteil als solche BaO_2 an. Erhitzt man ein Gemisch von BaO_2 und BaCO_3 schnell zur Weißglut, so gibt BaO_2 seinen Sauerstoff ab, der im Entweichen die Kohlensäure mitnimmt.

Bei der Fabrikation von porösem BaO durch Glühen eines Gemisches von BaCO_3 , BaO und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ treten leicht Explosionen ein. Um dies zu verhindern, arbeiten die Gebr. Siemens & Co. Lichtenberg⁹⁹) so, daß das durch ein Bindemittel plastisch gemachte und in Stäbe oder Stränge geprägte Gemisch allmählich in den Reaktionsraum eingeführt wird. Hierdurch wird ein fortwährender Betrieb ermöglicht und die Menge der jeweils in Reaktion zu bringenden Masse kann genau reguliert werden.

Bariumnitrat und Strontiumnitrat fabrizeieren Train & Hellmers-Köln¹⁰⁰) durch Umsetzung von Kalksalpeter unter Druck mit dem Oxalat oder Phosphat des Bariums oder Strontiums.

Nach einem späteren Patent durch Umsetzung des Kalksalpeters unter Druck mit den Sulfiden oder Hydrosulfiden des Bariums und Strontiums.

Die Chem. Werke von Dr. Heinr. Byk-Charlottenburg¹⁰¹) erzeugen Barium- und Strontiumnitrat durch Umsetzung des Kalksalpeters mit den Oxyden, resp. Hydroxyden des Bariums oder Strontiums.

Bei Verbindungen der

Schwermetalle

ist zu erwähnen ein Verfahren zur Darstellung von Zinnoxyd von Hermann Mühlinghaus-Wiesbaden und Th. Goldschmidt-Essen¹⁰²).

Zinnhaltige Materialien aller Art, vorzugsweise minderhafte Zinnerze oder Zinnschlacken werden mit einem Reduktionsmittel innig gemischt und brikkettiert. Die Briketts werden in einem Schachtofen mit weiterem Brennmaterial erhitzt und durch Düsen Luft eingeblasen. Es verlaufen die Reduktion des Zinnoxydes und die Oxydation des Zinns gewissermaßen nebeneinander und es tritt die auffallende Erscheinung ein, daß selbst das feinst verteilte, von der Schlacke umschlossene Zinn als Zinnoxyd mit den Gasen fortgeführt wird.

Wasserfreies Zinnchlorid gewinnt Goldschmidt-Essen¹⁰³) aus zinnoxydhaltigen Materialien dadurch, daß er die Operation in zwei getrennte Phasen teilt, indem in der ersten Phase das Oxyd mit Hilfe reduzierender Substanzen zu fein verteilt, metallischem Zinn, besonders in Form von Sinterkörnern reduziert und in der zweiten Phase dieses so gewonnene Zinn mit Chlor unter Druck in wasserfreies Zinnchlorid übergeführt wird. Die aus dem Glühofen kommende und gesinterte Zinnmasse wird unmittelbar in eiserne Gefäße gebracht und nach Abkühlung mit Chlor behandelt.

Guignet-Grün fabrizieren Dr. Wöhler und W. Becker-Karlsruhe¹⁰⁴)

⁹⁸) Nr. 195 287; diese Z. **21**, 789 (1908).

⁹⁹) Nr. 200 987; diese Z. **21**, 2040 (1908).

¹⁰⁰) Nr. 204 479 und 205 167; diese Z. **22**, 363 u. 551 (1909).

¹⁰¹) D. P. A. Kl. 12m C. 16 051 v. 20./2. 1908.

¹⁰²) D. P. A. Kl. 12n M. 30 489 v. 23./12. 1907.

¹⁰³) D. P. A. Kl. 12n G. 24 758 v. 16./4. 1908.

¹⁰⁴) D. P. A. Kl. 22/ W. 29 726 v. 24./9. 1908.

durch Erhitzen von Chromoxydhydrat, wie man es z. B. durch Fällen von Chromsalzen mit Alkalien erhält, in Autoklaven auf Temperaturen über 100°. Dabei vollzieht sich die Umwandlung des mißfarbigen Chromoxydhydrates in das schöngefärbte Guignet-Grün.

Die Oxyde des Mangans will Dieffenbach¹⁰⁵) hydratisieren und zwar durch Erhitzen mit alkalischen Laugen unter Druck.

Lichteche Lithopone fabrizieren Dr. W. Ostwald-Groß-Bothen und Dr. E. Brauer¹⁰⁶) dadurch, daß sie den gesamten Brenn- und Abschreckprozeß in Abwesenheit von freiem Sauerstoff ausführen.

Dr. H. Allendorf-Bad Wildungen¹⁰⁷) will lichteche Lithopone durch Zumischen von Seifen der Erdalkalien oder des Aluminiums erhalten. Diese Seifen können in irgend einem Stadium der Fabrikation oder aber auch der fertigen Lithopone zugemischt werden.

Schließlich wäre noch zu erwähnen ein Verfahren zur Darstellung von Stickstoffwassersäure von Stolle¹⁰⁸).

Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalze werden mit Salpetrigsäureestern oder mit salpetriger Säure und Alkohol in alkalischer Lösung behandelt.

Katalytische Oxydations- und Reduktionsreaktionen der organischen Verbindungen¹⁾.

Von S. FOKIN.

(Eingég. d. 15./1. 1909.)

A. Oxydationskatalyse.

I. Allgemeiner Teil.

Obwohl ich mich in dieser Arbeit bei den Oxydationsreaktionen in der Hauptsache nur mit vegetabilischen Ölen, also den Glyceriden der ungesättigten Fettsäuren mit einer, zwei oder drei Doppelbindungen beschäftige, so soll mich das doch nicht hindern, einen allgemeinen Schluß über die Gesetze der katalytischen Oxydations- und Reduktionsreaktionen bei organischen Verbindungen überhaupt zu ziehen, um so weniger, als schon zurzeit eine Analogie im Mechanismus beider Prozesse (der Oxydation und Reduktion) zu verzeichnen ist, wie ich im folgenden zeigen werde.

In meiner kurzen Abhandlung²⁾ über das Eintrocknen von Ölen habe ich Versuche nicht angegeben. Diesmal möchte ich jedoch nicht ohne Belege vortreten und werde daher die vorliegende Frage durch Tabellen und Daten illustrieren.

Ich will zunächst auf zwei Versuche hinweisen,

¹⁰⁵) Nr. 195 524; diese Z. **21**, 1081 (1908).

¹⁰⁶) Nr. 202 420 u. 202 705; diese Z. **21**, 2331 u. 2376 (1908).

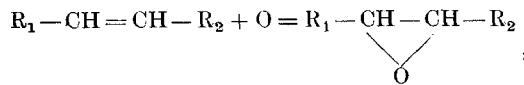
¹⁰⁷) Nr. 202 253; diese Z. **21**, 2376 (1908).

¹⁰⁸) Nr. 205 633; diese Z. **22**, 362 (1909).

¹⁾ Referat auf dem Mendelejew-Kongreß in Petersburg am 6./1. 1908. Übersetzt von Dr. Ch. Chorow, Karlsruhe.

²⁾ Journal russ. Phys.-chem. Ges. 1907, Heft 4.

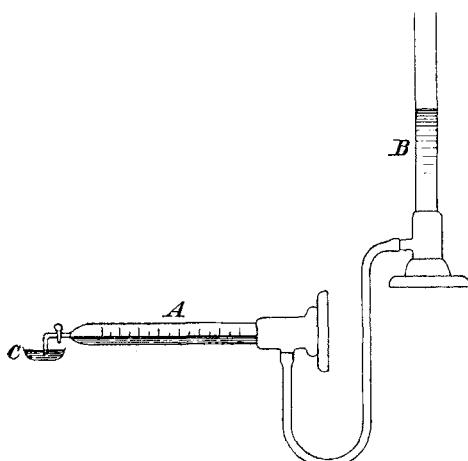
aus welchen hervorgeht, daß sich bei der Absorption von Sauerstoff durch Öle keine gasartigen Produkte bilden, was dem folgenden Schema entspricht



dann nämlich, wenn eine rein hemimolekulare (d. h. atomare) Aautoxydation stattfindet.

Erster Versuch. In eine Hempelbürette A (Zeichnung 1) wurden 2 bis 3 g kobalthaltiger Firnis (mit einem Gehalt von 0,36% Co) eingebracht, worauf man 95 ccm Sauerstoff (Reinheit 95,2%) einführt.

Dann gab man der Bürette eine horizontale Lage, wie aus der Zeichnung 1 ersichtlich. Unter



Zeichnung 1.

diesen Bedingungen war irgendwelcher Gasverlust ausgeschlossen, und die Berührungsoberfläche erreichte immer das mögliche Maximum, unabhängig vom Quecksilberniveau in der Bürette. Das Gefäß C und beide Büretten waren im übrigen mit Quecksilber beschickt.

Über Nacht waren in der Bürette 4,3 ccm übrig geblieben. Theoretisch sollte der Rest 4,56 ccm betragen.

Zweiter Versuch. Angewandt 94 ccm 95%iger Sauerstoff.

Nach $5\frac{1}{2}$ Stunden gefunden 7 ccm Gasrest. Berechnet 4,7 ccm.

Der erste Versuch hatte somit etwas zu wenig ergeben, während man beim zweiten Versuch einen Überschuß von 2,3% konstatieren konnte. Im Durchschnitt bilden sich scheinbar ca. 1% gasartige Produkte.

Meiner Meinung nach kann eine derartige Zahl keinen Zweifel darüber lassen, daß die Reaktion eine vollständige ist.

Genthé, welchen ich in meiner vorläufigen Mitteilung zitierte, fand bei seinen Uviolversuchen ca. 15% flüchtige Produkte⁴⁾; die durchschnittliche Sauerstoffabsorption bei diesen Versuchen betrug 23% auf das Leinölgewicht berechnet. Wir haben also bei meinen und Genthés Versuchen zweifellos mit zwei verschiedenen Sauerstoffanlagerungen zu tun.

Im folgenden soll dies noch mit größerer Klarheit gezeigt werden.

Die Firnisse stellte ich dar durch Lösen der betreffenden Metallsalze der Fettsäuren des zu untersuchenden Öls im Öl selbst, oder indem ich eine ätherische Lösung des fettsauren Salzes unter Erwärmung oder in der Kälte⁵⁾ mit Öl zusammenmengte. Bei den höheren Oxyden von Mn und Cr wurde folgendermaßen verfahren: 1. Ich trug in einen Porzellanmörser eine bestimmte Menge Chromsäure ein, überschichtete vorsichtig mit etwas Wasser, fügte Leinöl hinzu und rührte dann alles rasch mit einem Pistill um. 2. Bei Manganprodukten habe ich folgendermaßen gearbeitet. Ich übergröß Permanganat mit konz. Schwefelsäure in einer Menge die zur vollständigen Zerlegung des Permanganats nicht ausreichte. Das sich hierbei bildende MnO_3 (?) löste ich in Kohlenstofftetrachlorid auf. Ich erhielt so eine dunkelrote Lösung, die ich allmählich zum Öl hinzufüllen ließ.

Quantitativ bestimmte ich die Aktivität des Katalysators durch die Zeit, die abgelaufen ist von dem Momenten an, in welchem man den Ölfirmis des betreffenden Metalls auf eine sorgfältig gereinigte Glasplatte aufgetragen hatte, bis zu demjenigen Momenten, in welchem das „Kleben“ zu Ende ist, d. h. dann, wenn die anfangs dick werdende Flüssigkeit an einem die Glasplatte leicht berührenden Finger zu kleben aufhört; der Finger darf dabei keinen Abdruck mehr auf der Platte zurücklassen.

Die Menge der in das Öl eingeführten Salze (Sikkative) betrug 4%.

Ich lasse hier eine Tabelle der Aktivität verschiedener Katalysatoren nach ihrem „Kleben“ folgen

Metall	Pd	Pt	Fe	Hg	Bi	U	Cu	Zn ⁶⁾
Das Kleben läßt nach nach	Über 30 Std.	Über 30 Std.	38 Std.	38 Std.	38 Std.	27 Std.	Über 30 Std.	Über 30 Std.
Schluß des Klebens	—	—	—	72 Std.	72 Std.	—	—	—

³⁾ Journal russ. Phys.-chem. Ges. 1907, Heft 4.

⁴⁾ und eine Gewichtszunahme von 16—14%. Diese Z. 19, 2099 (1906).

⁵⁾ Mit Oxydulsalzen des Chroms wurde gewöhnlich in der Kälte gearbeitet.

⁶⁾ Das Öl selbst trocknet in 3—4 Tagen unter denselben Bedingungen.

Metall	Co	Mn-Oxydul-salz	MnO ₃ (?)	Ni	Cr-Oxydul-salz	CrO ₃ ?)	Pb (2%)	Ce (0,46—0,59%)	Ba (0,22%)
Das Kleben läßt nach nach	2 Std.	10½ Std.	—	—	16 Std.	—	8 Std.	—	—
Schluß des Klebens	2¾ Std.	11—13 Std.	5—7 Std.	17—20 Std.	20—27 Std.	15 Std.	10 Std.	14—16 Std.	5½ Std.

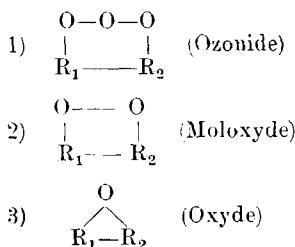
Die Metalle mit der klar ausgesprochenen Eigenschaft, den Prozeß der Sauerstoffabsorption zu beschleunigen, können also folgendermaßen geordnet werden:

1. Co, Mn, Cr, Ni, Pt, Pd.
2. Ba, Pb, Ce.

In Fällen, wo die Metalle der Ordnung Reduktionen hervorrufen, ist ihre Reihenfolge gerade umgekehrt.

Zur Erklärung der Vorgänge bei dem Oxydationsprozesse sind verschiedene Ansichten geäußert worden. Eine der bestehenden und anerkannten Theorien erklärt diesen Vorgang durch die Teilnahme von kondensiertem (ozonisiertem) Sauerstoff; eine zweite Theorie behauptet gerade das Gegenteil, indem sie die oxydative Wirkung auf atomaren, durch Spaltung der Moleküle entstandenen Sauerstoff zurückführt, während endlich eine dritte Theorie von Engler-Weißberg den Prozeß einem halbgespaltenen Komplex —O—O— zuschreibt, wobei sie jedoch die zweite Annahme für nicht ausgeschlossen hält.

Was die hier in Frage kommenden sauerstoffhaltigen Körper anbelangt, so besitzen wir zurzeit einige Kenntnisse über solche, welche auf Grund der Natur ihrer Doppelbindungen in folgende 3 Gruppen geteilt werden können:



Verbindungen vom 2. Typus — organische Peroxyde — wirken als Sauerstoffüberträger, indem sie die Hälfte ihres Sauerstoffs abgeben. Dies geschieht nach 2 Richtungen, entweder lassen sie denselben einem andern Körper (Akzeptor) zukommen, welcher bei der Reaktion zugegen ist, und eine Neigung zu einer mehr oder weniger leichten Aufnahme von Sauerstoff aufweist, oder sie übertragen den Sauerstoff auf ein zweites Molekül derselben Verbindung (d. h. es findet eine Selbstoxydation statt), wobei Körper vom Typus 3 entstehen.

Direkt gewinnt man diese letzteren Verbindungen aus ungesättigten organischen Körpern durch Oxydation bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Metalloxyden.

7) Unbestimmte Menge.

Englers Theorie wurde von Genthe zur Erklärung der Leinöloxydation ins Feld geführt, und dieser Autor glaubt im großen und ganzen Englers theoretische Ansichten bestätigen zu können.

Bei genaueren Betrachtungen kann man jedoch nicht übersehen, daß der Prozeß bei den Versuchen Genthe's keineswegs mit der Reinheit und Einfachheit verläuft, um als Beweis einer wissenschaftlichen Annahme dienen zu können. Sind wir denn berechtigt, wie es Genthe tut, uns den Prozeß als einen Fall molekularer Autoxydation vorzustellen, d. h. als eine indirekte Autoxydation? Können wir denn nicht mit eben demselben Recht annehmen, daß bei Genthe eine direkte Anlagerung von molekularem Sauerstoff stattfindet, welche durch die Lichtwirkung beschleunigt wird?

Wie kann man hinwiederum zwei verschiedene Fälle in Einklang bringen:

1. Reaktionen in Gegenwart von Metalloxyden, welche man nach der Theorie Engler-Weißberg (kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 147) unbedingt zu den Fällen hemimolekularer Autokatalyse rechnen muß, was am einfachsten und natürlichsten wäre, und

2. Reaktion in Abwesenheit von Metalloxyden, welche, wie man a priori urteilen konnte, Abweichungen im Vergleich mit dem vorigen Fall geben muß?

Wie ist es zu erklären, daß starke Katalysatoren, z. B. Co, nur Zahlen geben, welche der Hälfte dessen entsprechen, was Genthe findet?

Ist denn die Existenz des im Prozesse sich bildenden Autokatalysators (indirekte Autoxydation) nicht problematisch?

Am einfachsten wäre anzunehmen, daß wir bei Genthe mit einer molekularen Autoxydation zu tun haben, bei der eine nachfolgende Spaltung der Reaktionsprodukte auftritt.

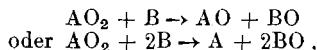
Aber auch damit ist die Sache nicht erschöpft. Eine allgemein bekannte Tatsache ist auch die weitere Veränderung oder, wie sich Genthe ausdrückt „Verbrennung“, wobei mehr als 40% Sauerstoff vom Ölgehalt für die⁸⁾ Autoxydation + „Verbrennen“ verbraucht werden, d. h. in der Tat verläuft der Prozeß komplizierter als in einer einfachen Sauerstoffaufnahme in der einen oder andern Form.

Die Erscheinung einer durch ungesättigte Verbindungen hervorgerufenen Sauerstoffabsorption von reinerer Natur — ohne Bildung von Spaltungsprodukten — könnte

8) Weger, Chem. Revue, über Fett- und Harzindustrie, 1898.

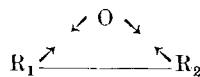
ich bei Gegenwart von Metalloxyden konstatieren, welche die Rolle von Überträgern und Beschleunigungsfaktoren spielen. Wie a priori zu erwarten war, führte diese Katalyse zu Oxyden, bei denen die Hälfte (oder eine ihr nahestehende Menge) —11—13%— der theoretischen Sauerstoffmenge absorbiert worden war.

Dies wird leicht verständlich, wenn man sich die Reaktion folgendermaßen denkt:



wo A das Metall oder sein Oxyd vorstellt, die als Autoxydator dienen, und B unsere Substanz (Öl oder irgend eine beliebige ungesättigte Verbindung), welche die Akzeptorrolle übernimmt. Dies ist ein Beispiel einer hemimolekularen Autoxydation.

Die Hälfte des am Autoxydator, und zwar in seinem aktivsten Zustande, d. h. in Form freier Atom, gebundenen Sauerstoffs reagiert auf den Akzeptor, indem er durch seine freie Valenzen den ungesättigten Körper an der Doppelbindung absättigt:



Um irgendwelchen Einwänden zu begegnen, möchte ich darauf hinweisen, daß nicht nur bei denjenigen Versuchen die Absorptionszahl der theoretischen Hälfte nahe stand, bei welchen der Firnis in dünner Schicht auf die Glasplatte aufgetragen wurde, sondern auch in denjenigen Fällen, wo Sauerstoff auf in Lösungsmitteln sich befindende Öle wirkte, wobei also das Gas bis zum Schluß in die Flüssigkeit eindringen konnte.

Das Schema der Veränderungen ist folgendes: Während des Prozesses bilden sich unbeständige höhere Oxydverbindungen des Metalls (vielleicht durch Vermittlung von Nebenvalenzen), die unterbrochen einen Teil ihres Sauerstoffs an den Akzeptor abgeben und sich hierauf neu oxydieren. Die Annahme neuer, höherer noch nicht isolierter Oxyde ist kein chemisches Absurdum, da schon in anderen Gebieten der Chemie viele Tatsachen bekannt sind, welche immer die Annahme von Nebenvalenzen unentbehrlich machen: man denke nur an die Theorie von Werner.

Alles auf die Oxydation bezügliche tritt mit bei weitem größerer Klarheit bei der Reduktionskatalyse scharf zutage.

Fragen über die verschiedenen Metallhydride — untersuchte und nicht untersuchte — sind schon längst, erörtert worden und man kann sich auf die vorhandene Beantwortung dieser Fragen stützen; die Zersplitterung des Wasserstoffmoleküls in Atome ist schon einigermaßen festgestellt worden, und man muß in demselben Maße den gleichen Vorgang beim Sauerstoff annehmen.

II. Kinetik des Prozesses.

Die Versuche wurden folgendermaßen aus geführt. Auf eine sorgfältig gewaschene Glasplatte von bestimmter Größe wird eine Firnisschicht von bestimmter Dicke aufgetragen.

Die Praxis zeigte, daß die Gewichtszunahme innerhalb gewisser Grenzen der Firnisschicht oder,

was dasselbe bedeutet, dem auf die Flächeneinheit aufgetragenen Ölgewicht proportional ist, natürlich nur annähernd.

Kobaltfirnis.

Kobalt- gehalt %	Auf ein qcm aufgetragen g	Schichten- dicke mm	Nach 2 Stunden wurde Sauerstoff absorbiert g	Mittlere = 0,00041
0,33	0,003	0,033	0,0002	
0,36	0,005	0,054	0,00038	
0,33	0,005	0,054	0,00037	
0,33	0,0009	0,010	0,00067	
0,36	0,0005	0,0054	0,000056	
0,33	0,0005	—	0,000032	
0,33	0,0005	—	0,000041	
0,33	0,0005	—	0,000035	
0,33	0,0005	—	0,000037	
0,33	0,00026	0,0028	0,000028	
0,33	0,000215	0,0023	0,0000194	

Bleifirnis.

Blei- gehalt —	0,0005	0,0054	0,0000285
2%	0,005	0,0054	0,00027

Dieser Umstand ermöglichte, mit einer 100 qcm großen Oberfläche zu arbeiten, und eine genaue Wage gab die Gewichtszunahme sehr deutlich an.

Die ersten Beobachtungen zeigten schon die Gesetzmäßigkeit im Reaktionsverlaufe; es hat sich jedoch hierbei herausgestellt, daß die Reaktion in einigen Fällen durch die logarithmische Kurve

$$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a - x}{a}$$

ausgedrückt wird, d. h. ein Beispiel einer rein monomolekularen Reaktion vorstellt; in anderen Fällen dagegen, bei schwachen Katalysatoren, oder geringen Mengen derselben, wird die erste Phase durch eine Gerade wiedergegeben, und man wäre daher berechtigt, den Prozeß durch ein System zweier Gleichungen zu deuten:

Für die Gerade

$$x = k_1 t \quad (1)$$

Für die logarithmische Kurve

$$k_2 = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a - x} \quad (2)$$

Die Gerade erscheint als Tangente zur logarithmischen Kurve. Durch Differentiation der Gleichung (2) erhält man

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2(a - x)}{a \lg e}$$

Diese Ableitung entspricht dem Winkelkoefizienten, d. h. sie drückt dasselbe aus, was k_1 in Gleichung (1); folglich ist:

$$x = \frac{k_2 a - k_1 \lg e}{k_2}$$

und bezeichnet die Ordinate des Berührungs punkts zwischen der logarithmischen Kurve und der Geraden.

Ostwalds Formeln für die Autokatalyse:

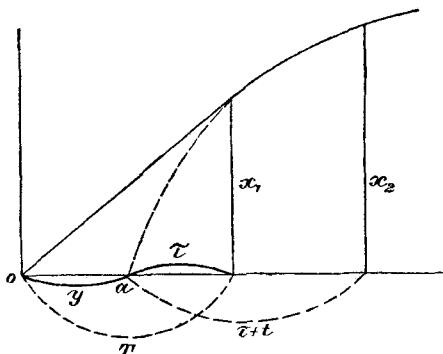
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)^2 \quad (a)$$

$$\text{und } \frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2 x)(a - x) \quad (b)$$

geben mir keine befriedigenden Resultate und machen prinzipiell die Möglichkeit eines derartigen Charakters des Prozesses zweifelhaft. Dagegen ist es nicht zweifelhaft, daß die Reaktion in einer bestimmten, sozusagen physikalischen Situation stattfindet; den Einfluß von Faktoren physikalischen Charakters muß man berücksichtigen. Akzeptieren wir nun diesen Standpunkt, so müssen wir als die wahrscheinlichste Erklärung für das Phänomen des linearen Verlaufs die Theorie von Nernst annehmen, welche 2 Faktoren untrennbar miteinander verbindet: den physikalischen — Diffusionserscheinung — und die chemische Umwandlung selbst. Bei meinen Versuchen, die langsam verlaufen, dominiert der 1. Faktor, und daher auch der geradlinige Verlauf.

In einigen Beispielen, wie wir weiter sehen werden, wurde nach Konstruktion oder Berechnung der Kurve ihr Anfangspunkt bestimmt, und entsprechend änderte ich den Beginn der Zeitmessung, wozu ich immer berechtigt bin, denn die Richtigkeit der Formel ist unabhängig von dem Punkte, von dem aus man dieselbe betrachtet^{9).}

Ist a die maximale Gewichtszunahme (z. B. in Prozenten vom Firnisgewicht) aus den Beobach-



Zeichnung 2.

tungsdaten bekannt, so können wir dann leicht den Anfangspunkt der logarithmischen Kurve finden.

In der Tat: es sei für einen gewissen Moment die Größe der Ordinate x .

Die Zeit, welche abgelaufen ist vom Versuchsanfang (der mit dem Anfang der Koordinaten zusammenfällt) bis zu demjenigen Momenten, von welchem man den hypothetischen Anfang der Kurve zählen muß, sei y .

Dann ist:

$$1) \quad y = T - \tau,$$

was aus der Zeichnung 2 ersichtlich.

T ist eine bekannte Größe: nämlich die Zeit, welche der Ordinate x_1 entspricht. Aus der Kurvengleichung haben wir für irgend eine Ordinate x_1 :

$$k = \frac{1}{\tau} \lg \frac{a}{a - x}$$

und für x_2 :

⁹⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie.

$$k = \frac{1}{\tau + t} \lg \frac{a}{a - x}$$

t ist das Zeitintervall von einer Ablesung zur andern. Dies ist bekannt.

Es folgt daraus:

$$2) \quad \frac{1}{\tau} \lg \frac{a}{a - x_1} = \frac{1}{\tau + t} \lg \frac{a}{a - x_2}$$

$\lg \frac{a}{a - x_1}$ ist uns bekannt; er sei m ;

$\lg \frac{a}{a - x_2}$ ist uns bekannt; er sei n .

Dann ist:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{n}{\tau + t} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{mt}{n - m}.$$

Aus der Gleichung (1) haben wir

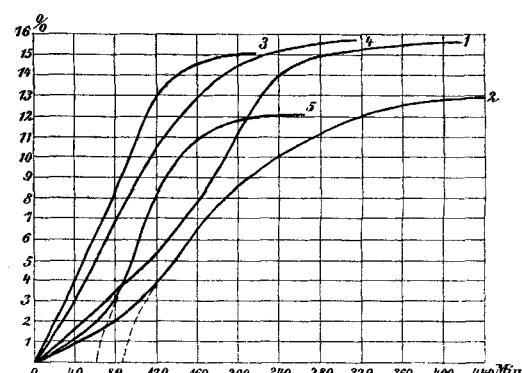
$$y = T - \frac{mt}{n - m}.$$

Den Kurvenanfang kann man wie gesagt auch nach der Zeichnung finden.

Indem ich dies in Betracht ziehe, gehe ich nun zu den speziellen Fällen über.

Versuche mit Kobaltfirnis.

1. Es werden 0,1592 g Kobaltfirnis (Co=0,33%) auf eine Aluminiumplatte von 300 qcm aufgetragen.



Zeichnung 3.

Der Versuch wurde um 11^{3/4} vormittags begonnen; $t = 18^\circ$. Der Anfangspunkt der Kurve entspricht 50 Minuten.

Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	Berechnet nach der Formel $k = \frac{1}{\tau} \lg \frac{a}{a - x} = 0,004$	
		Minuten	%
42	1,13	—	—
93	4,00	43	4,58
120	5,53	70	6,65
160	9,00	110	8,98
190	10,07	140	10,14
225	11,51	175	11,21
266	12,14	216	12,09
350	13,07	300	13,12
495	13,82	445	13,80

$a = 14$.

2. Angewandt 0,1532 g Kobalfirnis (Co = 0,33 Prozent). Die Platte hat 300 qcm; $t = 18^\circ$. (Zeichnung 3. Kurve Nr. 2.)

Ein trüber Tag.

Der Anfangspunkt entspricht 80 Minuten.

Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	Für die Formel	
		$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,004$	berechnet
		Minuten	%
64	1,31	—	—
82	2,0	—	—
114	3,46	34	3,5
130	4,47	50	4,5
144	6,19	64	6,0
184	8,38	104	8,2
238	10,27	158	10,2
302	11,58	222	11,8
363	12,48	283	12,32
495	13,0	415	13,0

$$a = 13,3.$$

3. Die Schichtdicke wurde im Vergleich mit den vorhergehenden Versuchen auf $\frac{4}{10}$ reduziert. Angewandt 0,0645 g Kobalfirnis (derselbe) auf 300 qcm; $t = 17,5^\circ$.

Der Anfangspunkt der Kurve ist 100 Minuten.

Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	Berechnet nach der Formel:	
		$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,004$	
		Minuten	%
180	7,13	80	7,3
235	9,61	135	9,96
295	11,63	195	11,63
345	12,86	245	12,53
575	13,65	475	13,65

$$a = 14.$$

Der Verlauf des Prozesses ist unverändert geblieben.

4. Angewandt 0,151 g Firnis (Co = 0,72%) auf 300 qcm; $t = 18^\circ$. Es war beabsichtigt, festzustellen, welchen Einfluß die Vergrößerung der Katalysatormenge auf die Reaktion ausübt.

Der Firnis ist frisch. (Zeichnung 3, Kurve Nr. 3.)

Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	Berechnet nach der Formel:	
		$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,004$	
		Minuten	%
30	3,03	—	—
49	4,97	—	—
82	8,90	—	—
90	10,0	40	9,87
100	11,2	50	11,13
110	12,3	60	12,11
120	13,0	70	12,87
130	13,8	80	13,46
150	14,5	100	14,27
200	15,0	150	15,15

$$a = 15,5.$$

5. Angewandt 0,1496 g Firnis auf 300 qcm; $t = 18^\circ$. Co = 0,36%. Ein klarer Tag. Begonnen

um 11 Uhr 30 Min. vorm. (Zeichn. 3, Kurve Nr. 4.) Der Anfangspunkt der Kurve beträgt 49 Minuten.

Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	Berechnet nach der Formel:	
		$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,006$	
14	1,0	—	—
30	2,33	—	—
40	3,30	—	—
50	4,30	—	—
77	7,0	—	—
85	8,0	—	—
100	9,0	51	8,6
130	11,2	81	11,45
140	12,0	91	12,16
155	13,0	106	13,12
182	14,0	133	14,26
230	15,1	181	15,48

$$a = 16,5.$$

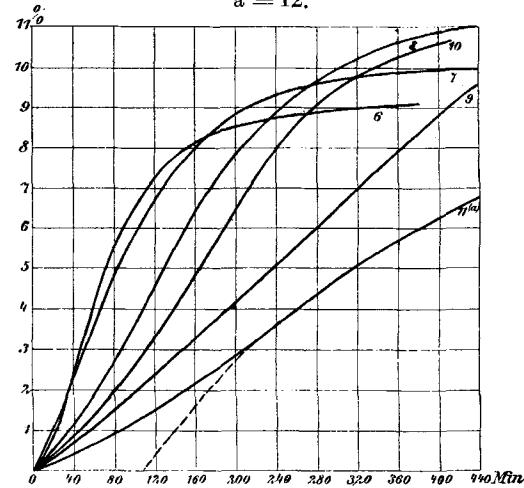
Die Hälfte des Prozesses verläuft hier nach einer zur Abszissenachse geneigten Geraden.

6. Derselbe Versuch wurde abends wiederholt, um den Einfluß der Beleuchtung zu verfolgen.

Angewandt 0,156 g Firnis auf 300 qcm; $t = 18^\circ$. Begonnen um 9 Uhr 5 Min. abends. (Zeichnung 3, Kurve Nr. 5.)

Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	Der Reaktionsbeginn auf den Kurvenanfang berechnet (60 Min. zu abstrahieren) ergibt sich theoretisch nach der Formel:	
		$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,009$	
44	1,03	—	—
57	2,24	—	—
80	3,4	20	3,5
89	4,68	29	4,95
97	5,83	37	6,0
115	7,69	55	7,9
126	8,72	66	8,73
132	9,30	72	9,30
151	10,51	91	10,46

$$a = 12.$$



Zeichnung 4.

Unter dem Einflusse des Lichts wird der Absorptionsgrad vergrößert, und es wäre, wie M a n c h o t¹⁰) annimmt, möglich, daß hier Peroxydformen entstehen.

7. Angewandt 0,5 g Kobalfirnis (Co = 0,72%) auf eine Platte von 100 qcm Größe; $t = 19,5^\circ$. Die Schichtdicke ist zehnmal größer, als in den Versuchen 1, 2, 4, 5 und 6. (Zeichnung 4, Kurve Nr. 6.)

Gefunden nach Abzug von 22 Minuten von der ursprünglichen Ablesung		Berechnet nach der Formel:	
Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,0072$	Minuten
22	2,9	—	2,78
29	3,46	—	3,47
37	4,10	—	4,17
46	4,70	—	4,85
56	5,30	—	5,50
68	6,0	—	6,0
82	6,60	—	6,87
102	7,30	—	7,42
128	8,0	—	8,00
158	8,4	—	8,44
218	8,8	—	8,85
358	9,06	—	9,08

$$a = 9,1.$$

Die Gewichtszunahme wurde bis 11,3% verfolgt; dazu brauchte man 5 Tage; über 9,1 folgen dem Gesetze nicht.

8. Angewandt 0,5 g Firnis mit einem z w e i - m a l kleineren Co-Gehalt (0,36%) auf einer Platte von 100 qcm; $t = 19,5^\circ$. (Zeichnung 4, Kurve Nr. 7.)

Der Kurvenanfang entspricht 18 Minuten. Nach Abzug dieser Zahl aus den ursprünglichen Ablesungen erhalten wir:

Gefunden		Berechnet nach der Formel:	
Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,0044$	Minuten
17	2,0	—	1,68
26	2,6	—	2,45
35	3,2	—	3,16
48	4,0	—	4,08
56	4,5	—	4,59
65	5,0	—	5,10
84	6,0	—	6,07
93	6,5	—	6,47
107	7,0	—	7,0
122	7,5	—	7,52
137	8,0	—	7,95
168	8,7	—	8,67
184	9,0	—	8,96
222	9,3	—	9,48
282	9,74	—	9,99
392	10,0	—	10,4

$$a = 10,6.$$

Nach 5 Tagen war $a = 10,6$.

¹⁰) Liebigs Ann. 325, 93 (1903).

9. Angewandt 0,5 g Firnis mit einem noch doppelt kleineren Co-Gehalt (0,18%). Die Platte war 100 qcm groß; $t = 19^\circ$. (Zeichnung 4, Kurve Nr. 8.)

Nach Ablauf von 30 Minuten (Anfang der Kurve) von den ursprünglichen Ablesungen wurden:

Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	Gefunden		Berechnet nach der Formel:	
		Minuten	%	$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,00228$	Minuten
2	0,8	—	—	—	—
8	1,0	—	—	—	—
45	2,6	—	—	—	1,98
76	4,0	—	—	—	4,30
103	5,34	—	—	—	5,5
118	6,0	—	—	—	6,0
130	6,5	—	—	—	6,43
146	7,1	—	—	—	6,96
174	8,0	—	—	—	7,78
193	8,6	—	—	—	8,28
210	9,0	—	—	—	8,68
257	9,8	—	—	—	9,63
314	10,4	—	—	—	10,50
397	11,0	—	—	—	11,38

$$10 = 13.$$

10. Angewandt ein Firnis mit einem abermals doppelt kleineren Co-Gehalt (0,09%). Die Kobaltmenge änderte ich, mit dem Versuche 7 beginnend in bezug auf die Versuche 8, 4, 2, 1. (Zeichnung 4, Kurve Nr. 9.)

0,5 g Firnis auf eine 100 qcm große Platte aufgetragen; $t = 16^\circ$. Der Kurvenanfang berechnet = 135 Minuten. Ziehen wir diese Zahl von den ursprünglichen Zeitdaten ab, so erhalten wir:

Nach Ablauf der Zeit Minuten	Gewichtszunahme %	Gefunden		Berechnet nach der Formel:	
		Minuten	%	$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,00225$	Minuten
10	3,2	—	—	—	0,6
42	3,9	—	—	—	2,3
75	4,9	—	—	—	3,87
—	—	—	—	—	—
125	5,9	—	—	—	5,43
165	6,7	—	—	—	6,90
210	7,66	—	—	—	7,47
255	8,6	—	—	—	8,80
290	9,2	—	—	—	9,16
345	10,0	—	—	—	10,0
465	11,0	—	—	—	10,93

$$a = 12.$$

In dem Maße wie die Katalysatormenge verkleinert wird, wird die erste lineare Periode des Prozesses allmählich verlängert. Dies fällt zusammen mit dem oben Geäußerten bezüglich der Diffusion und ihrer Wirkung auf den Charakter der Reaktionskurve.

Die Dauer der linearen Periode gibt uns die Möglichkeit, den Aktivitätsgrad jedes neuen Metalls zu beurteilen. Die schwache Katalysationsfähigkeit

des Nickels findet ihren Ausdruck darin, daß der Anfang der logarithmischen Kurve nach Ablauf von 14 Stunden seit dem Reaktionsbeginn eintritt.

Gehen wir schrittweise weiter bis zur vollständigen Abwesenheit des Katalysators, so müssen wir a priori die Tatsache der allmählichen Verlängerung einer Periode voraussehen, wo die Sauerstoffabsorption der Zeit proportional verläuft; zugleich muß die Menge des addierten Sauerstoffs größer sein, als die theoretische, da wir in diesem Falle alle möglichen Übergänge, von Zahlen, die der hemimolekularen bis zu solchen, die der molekularen Autoxydation entsprechen, erhalten.

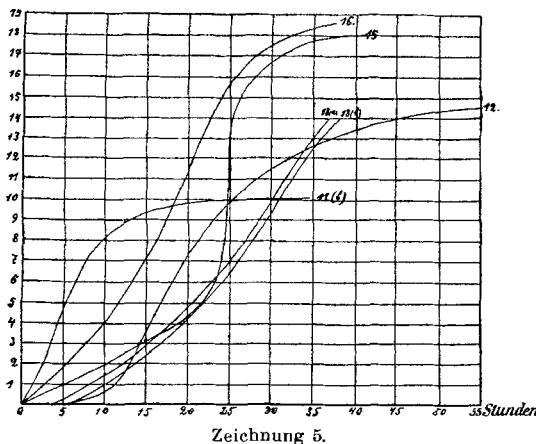
Die Anormalität der Versuche 4 und 5, sowie auch, wie wir weiter sehen werden, beim Baumöl, scheint darauf hinzuweisen, daß *Manchot* im Recht wäre, wenn er die Möglichkeit der Bildung von Peroxydformen bei der hemimolekularen Autoxydation annimmt, allein man muß hierbei folgendes bemerken: dasselbe Baumöl, jedoch frisches, zeigte eine normale Absorption, nahe der halben theoretischen.

Die Veränderung der Katalysatormenge hat uns die proportionale Veränderung der Katalysegeschwindigkeiten nicht gezeigt, allein konnten wir dies erwarten, da eine Diffusionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen war und der Versuch ein Zusammenwirken von Einflüssen derselben und der Geschwindigkeit des chemischen Prozesses selbst¹¹⁾ zeigte?

Versuche mit Blei- und anderen Firnisen.

11. **Bleifirnis.** Angewandt Bleifirnis von *Schmidt* (Riga). Der Bleigehalt beträgt 2%. Auf eine 100 qcm große Platte wurden bei 20° 0,5005/g Firnis aufgetragen. (Zeichn. 4, Kurve Nr. 10). a = 12,5.

Vergleichen wir diesen Versuch mit dem Versuch 9 für Kobalt, so finden wir, daß die Aktivität des Bleies $1/10$ der von Co beträgt.



Die Reaktionskurve ist eine logarithmische. Der Prozeß wird nach 18—19 Stunden beendet.

12. **Barytfirnis.** Der Bariumgehalt be-

trägt 0,22%. 0,5/g Firnis werden auf eine 100 qcm große Platte aufgetragen; t = 18° [Zeichnung 4, Kurve 11 (a) und Zeichnung 5, Kurve 11 (b)]; a = 10,0.

Der Schluß des Prozesses tritt nach 18—19 Stunden ein.

13. **Cerfirnis** mit einem Gehalt von 0,48% Cer. 0,5/g Firnis auf 100 qcm ausgebreitet; t = 18° (Zeichnung 5, Kurve Nr. 12); a = 15.

Nach ungefähr 50—60 Stunden ist der Prozeß beendet.

14. **Chromfirnis** wurde durch Einwirken von CrCl_2 dargestellt. Der Chromgehalt beträgt 0,48%.

0,0512 g Firnis wurden auf 100 qcm verteilt; t = 17° (Zeichnung 5, Kurve Nr. 13a). Nach 36 Stunden wurden 12,7% Sauerstoff absorbiert; a = 17,3.

Die Form der Kurve steht der Geraden nahe, welche die Mehrzahl der Punkte schneidet und in einem Punkte beginnt, welcher 6,50 Stunden entspricht.

Der Krümmungsradius der Kurve ist so groß, daß die letztere an dieser Stelle mit der Geraden zusammenfällt.

15. **Nickelfirnis.** Der Gehalt an Ni beträgt 0,43%.

0,0505 g Firnis wurden auf eine 100 qcm-Platte aufgetragen; t = 18° (Zeichnung 5, Kurve Nr. 16).

Nach 37 Stunden wurden 18,6% Sauerstoff absorbiert.

Auch mit *Mangan* habe ich Versuche angestellt. Ich will aber die Ergebnisse nicht anführen, damit die Abhandlung nicht zu umfangreich wird. Die Versuche von *Weger*¹²⁾, *Lippert*¹³⁾ und besonders *Genth*¹⁴⁾ geben genügend Material, aus welchem sich erkennen läßt, daß Mn keine Ausnahme bildet. Die die Reaktion ausdrückenden Kurven sind logarithmische, die in eine Gerade übergehen, wie es auch bei anderen Metallen der Fall ist. Der Geschwindigkeit nach folgt Mn direkt nach Co.

Ich lasse hier ein Beispiel von Firnis mit 4% Resinat folgen. Der Firnis enthält 0,386% Mn. Auf 100 qcm wurden 0,0517 g aufgetragen.

Nach 5 Stunden war die Gewichtszunahme 2,7%
" 10 " " " 4,45%
" 25,5 " " " 13,60%
d. h. der Zeit proportional.

Die größten Abweichungen vom regelhafte Verhalten werden im allgemeinen bei Mn, Cr und teilweise bei Ni beobachtet. Man muß jedoch hierbei nicht vergessen, daß einerseits der Prozeß infolge des langsamens Verlaufs unter bedeutendem Einflusse der äußeren Umstände steht, und daß andererseits eine allmähliche Bildung höherer Oxydformen der Metalle sehr wahrscheinlich ist, die als energischere Vermittler hervortreten. Ein allmähliches Steigen derselben würde einen Knick der Kurve nach oben bedingen, d. h. es würde der Kurve eine S-Form geben, entsprechend der Gleichung b, Seite 1454, was wir manchmal sehr deutlich wahrnehmen.

¹²⁾ Chem. Revue 1, 141, 213, 236 (1898).

¹³⁾ Diese Z. 11, 412, 431 (1898).

¹⁴⁾ Diese Z. 19, 2087 (1906),

¹¹⁾ Bei kleinen Dosen des Katalysators wird der Prozeß noch durch die Möglichkeit einer molekularen Autoxydation kompliziert.

Wenn ich einige Widersprüche oder doch eine unvollständige Übereinstimmung mit der Theorie finde, so darf man dasselbe auch von Genthēs Versuchen behaupten.

So werden z. B. seine typischen Versuche mit den ultravioletten Strahlen (Nr. 73, 74, 75, 76, 79, 80 und 81¹⁵)) in ihrem Verlauf nicht durch die Formel

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x) (a - x),$$

sondern durch die einfache Formel für monomolekulare Reaktionen

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

ausgedrückt, was sich durch Berechnung sehr leicht kontrollieren läßt. Und dies ist sehr wichtig, da eben dadurch die Gegenwart oder Bildung eines Autokatalysators gerade bei denjenigen Versuchen sehr zweifelhaft wird, in welchen es für Genthē am meisten wünschenswert wäre.

Als Beispiel nehmen wir Versuch Nr. 79.

Genthē gibt folgende Daten an:

t (Zeit)	x (Ordinate)	k (Konstante)
3 Stunden	2,4	0,000 83
4 " "	11,2	0,003 35
5 " "	19,4	0,003 75
7 " "	32,0	0,003 95
9 " "	41,5	0,003 75
13 " "	52,5	0,003 30
22 " "	67,5	0,003 15
25 " "	68,0	0,002 90
$a = 70$.		

Zeichnen wir nun die Kurve, so entspricht ihr Anfang 2,7 Stunden; ziehen wir dann den Anfang der Koordinaten in Betracht, so finden wir aus derselben Kurve:

t	x	Berechnet nach der Formel
		$k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} = 0,06$
2 Stunden	1,7	—
3 "	2,4	2,37
5 "	3,55	3,50
7 "	4,35	4,34
9 "	4,90	4,98
11 "	5,45	5,47
13 "	5,80	5,84
15 "	6,15	6,12
17 "	6,45	6,33
19 "	6,85	6,50
$a = 7,0$.		

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Daten ist im zweiten Fall unbedingt größer als im ersten; dies tritt noch klarer zutage bei Betrachtung der Kurve selbst. Dasselbe läßt sich auch von allen übrigen von mir aufgezählten Fällen sagen.

(Schluß folgt.)

¹⁵) Abhandlungen von Genthē. Diese Z. 19, 2091 (1906).

Bericht

über die Tätigkeit der internationalen Analysenkommission in der Zeit zwischen dem 6. und 7. internationalen Kongreß für angewandte Chemie auf dem Londoner Kongreß.

Von W. FRESENIUS.

Die internationale Analysenkommission hielt im Laufe des Kongresses unter dem Vorsitz des Herrn Prof. Lindet zwei Sitzungen ab, in denen an Hand des vorliegenden, ausführlichen, gedruckten Berichts die Ergebnisse der Arbeiten besprochen wurden, welche in der Zeit zwischen dem 6. und 7. internationalen Kongreß in den einzelnen Unterkommissionen ausgeführt worden sind, und bei denen weiter darüber beraten wurde, in welcher Richtung bei den einzelnen Fragen weiterzuarbeiten sei. —

Der Vorsitzende der internationalen Analysenkommission berichtete über diese Verhandlungen sowohl in der Schlußsitzung der Sektion I (analytische Chemie) als in der Plenarschlußsitzung des Kongresses.

Aus diesem Berichte sei hier folgendes hervorgehoben.

Die 1. Unterkommission hat sich mit einer vergleichenden Prüfung der Methoden zur Zinkbestimmung befaßt und insbesondere zu entscheiden gesucht, ob die Schaffner'sche volumetrische Methode in der belgischen oder der deutschen Form der Ausführung zuverlässigere Resultate ergibt.

Das Resultat der vergleichenden Versuche, die sich auf die Untersuchung von 6 Proben nach der gewichtsanalytischen Methode, der Schaffner'schen Methode in beiden Ausführungsformen und der Ferrocyanmethode erstrecken, faßte der Vorsitzende dieser Subkommission Prof. Chesseau d'ahin zusammen, daß die zuverlässigste und sicherste Methode die Gewichtsanalyse ist; diese ist deshalb zur Entscheidung von Differenzen über den Zinkgehalt allein maßgebend; von den beiden Formen der Schaffner'schen Methode erhielten die meisten Mitglieder der Subkommission mit der belgischen Modifikation sicherer richtige Resultate als mit der deutschen.

Es wird jedoch ausdrücklich anerkannt, daß man, wie speziell die Versuche von Nissensohn zeigen, bei der erforderlichen Übung und Erfahrung auch mit der deutschen Ausführungsform richtige Ergebnisse erhalten kann.

Die 2. Unterkommission, Vorsitzender Prof. W. Fresenius, hat die ihr übertragene Frage nach der gleichmäßigen Herstellung von Reagenzien nur insoweit gefördert, daß eine prinzipielle Einigung dahin erfolgt ist, internationale Prüfungsvorschriften für Reagenzien auszuarbeiten. Ein Ergebnis dieser Arbeiten kann erst auf späteren Kongressen vorgelegt werden.

Namens der 3. Unterkommission legt Geh.-Rat Weinstein Vorschläge zur Eichung von Meßgefäßern vor. Diese bereits mehrfach diskutierten Vorschläge wurden ohne Widerspruch definitiv genehmigt, so daß die Aufgabe dieser Unterkommission einstweilen erledigt ist.

Die 5. Unterkommission hat sich mit der Bestimmung von Reincellulose in Handelszellulose befaßt