

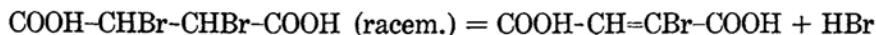
ÜBER DIE HETEROGENE REAKTIONSKINETIK DER UMWANDLUNG VON DIBROMBERNSTEINSÄURE IN MONOBROMFUMARSÄURE.

Von B. TAMAMUSHI und H. UMEZAWA.

Eingegangen am 28. Juli 1936. Ausgegeben am 28. Oktober 1936.

Einleitung. Kruyt⁽¹⁾ hat auf der 34. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in seinem Vortrag „Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse“ eine anregende Betrachtung über den Mechanismus der heterogenen Katalyse dargelegt, dass die Reaktionsfähigkeit eines adsorbierten Moleküls von seiner Orientierung in der Adsorptionsschicht beeinflusst sei. Diese Betrachtung wurde aber von Freundlich⁽²⁾ mit einigen Bedenken in seinem Buch referiert. Es sollte allerdings näher geprüft werden, ob die Reaktionsbeschleunigung bzw. Reaktionsverlangsamung der Orientierung von Molekülen allein zugeschrieben werden kann. Dazu erscheint es wünschenswert, die Versuche von Kruyt und van Duin⁽³⁾ zu wiederholen und zwar bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Adsorbentien, worauf Kruyt selbst damals hingedeutet hat.

Gelegentlich haben wir nun die Kinetik der von van Duin zur Prüfung des Kruytschen Gedankenganges verwendeten monomolekularen Reaktion:



einmal im homogenen System und ein anderes Mal im heterogenen System im Vorhandensein von (1) Silica-gel (2) Zuckerkohle (3) Häminzuckerkohle untersucht, um das Charakteristische der Erscheinung eingehender betrachten zu können. Dabei wurden die Adsorptionsverhältnisse von Reaktionsteilnehmern berücksichtigt, die bei Kruyt und van Duin beiseite gelassen wurden, die aber möglicherweise mit der Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Reaktion in enger Beziehung stehen müssen. Die gewonnenen Erfahrungen führten uns zu einer Auffassung, die—unabhängig davon, wie man die Kruytsche Hypothese deuten würde—zur Erklärung der Erscheinung notwendig zu sein scheint.

Versuche der Reaktionskinetik. Bevor wir auf die Ergebnisse der Versuche eingehen, soll kurz die Methodik beschrieben werden. Der Ausgangs-

(1) H. R. Kruyt, *Z. Elektrochem.*, **35** (1929), 589.

(2) H. Freundlich, „Kapillarchemie“, Bd. I, 447, Leipzig (1930).

(3) H. R. Kruyt und C. F. van Duin, *Rec. trav. chim.*, **40** (1922), 249; **47** (1928), 715.

stoff, Dibrombernsteinsäure, wurde nach der Methode von McKenzie⁽⁴⁾ dargestellt, indem man Maleinsäure in ätherischer Lösung mit Brom reagieren liess. Die Reinheit des bereiteten Präparates wurde mit Säure-Titration geprüft; nämlich, eine eingewogene Menge 0.2769 g. Dibrombernsteinsäure in 20 c.c. Flüssigkeit verbrauchte 23.82 c.c. von 0.0845 N NaOH, die 0.2775 g. von der Säure entsprechen. Sein Schmelzpunkt wurde gemessen mit dem Ergebnis: 168–169°C.

Die zu den Versuchen verwendeten Adsorbentien wurden folgenderweise hergestellt: (1) Silica-Gel, aus Natriumsilikat (Präparat Merck) nach der Methode von Patrick⁽⁵⁾, (2) Zuckerkohle, aus reinstem Rohrzucker nach der Methode von O. Warburg⁽⁶⁾, (3) Häminzuckerkohle, nach der Methode von Warburg und Brefeld⁽⁷⁾, indem man 20 g. Rohrzucker und 0.4 g. Hämin mit 5 g. Kaliumcarbonat verkohlte. Das Hämin hat man aus Rinderblut nach der Pilotschen Methode⁽⁸⁾ dargestellt.

Die hier untersuchte Reaktion im homogenen System ist bekanntlich bei gewöhnlichen Temperaturen eine äusserst langsam verlaufende Reaktion⁽⁹⁾. Wir untersuchten die Kinetik der Reaktion bei Temperaturen 30°, 40°, und 50°C., wobei wir die Reaktion längstens etwa 100 Stunden und wenigstens etwa 6 Stunden lang verfolgen mussten.

In ein Reaktionsgefäß wurde eine eingewogene Menge etwa 1.35 g. von Dibrombernsteinsäure mit 200 c.c. destilliertem Wasser gebracht, hierzu dann 2 g. Adsorbens hinzugefügt. Das Gefäß befand sich in einem Thermostaten und das Reaktionsgemisch wurde von Zeit zu Zeit, insbesondere vor der jeweiligen Probeentnahme geschüttelt. Zu den Einzelproben wurden je 20 c.c. von dem Reaktionsgemisch genommen, die man in 40 c.c. kaltes Wasser einlaufen liess, wodurch die Reaktion praktisch zum Stillstand gebracht werden konnte. Das Gemisch wurde dann vom Adsorbens mittels Glasfilter befreit (bei Silica-Gel wurde das Gemisch stehen gelassen bis die Sedimentation beendet war), und je 10 c.c. von der klaren Flüssigkeit wurden zur Titration angewandt.

Den Reaktionsfortschritt hat man durch die Titration des Bromions nach der Volhard'schen Methode und gleichzeitig durch die Titration der sich vermehrenden Säuremenge mit Standard-Baryt ermittelt.

Da man immer einige Zeit warten musste, bis die Temperatur des Reaktionsgemisches derjenigen vom Thermostaten gleich wurde, fing man die

(4) Alex. McKenzie, *Chem. Zentr.*, **83** (1912), II, 1101.

(5) O. Ruff und P. Mautner, *Z. angew. Chem.*, **40** (1927), 428.

(6) O. Warburg, *Biochem. Z.*, **136** (1923), 266.

(7) O. Warbung und W. Brefeld, *Biochem. Z.*, **145** (1924), 461.

(8) Piloty, *Ann.*, **377** (1910), 358.

(9) van't Hoff, „Studies in Chemical Dynamics“, London (1896).

Probe erst 20 Minuten nach der Einsetzung des Reaktionsgefäßes in den Thermostaten an, und die bis dahin umgesetzte Menge von Dibrombernsteinsäure wurde bei jeder Konzentrationsbestimmung als Korrektion abgerechnet. Die Anfangskonzentration wurde einfach aus dem zuerst eingewogenen Wert von Dibrombernsteinsäure ermittelt, weil die Reaktionsendwertsbestimmung durch die mehrfache Umsetzung der Dibrombernsteinsäure bei Erhitzung erschwert ist. Die Ergebnisse sind in Tabellen 1-4 zusammengestellt.

Tabelle 1. Homogene Reaktionskinetik.

t (Min.)	x_1	$a-x_1$	k_1	x_2	$a-x_2$	k_2
<u>30.4°C.</u>						
0	0	24.89		0	24.89	
371	1.82	23.07	0.000204	1.78	23.11	0.000206
727	3.54	21.35	0.000211	3.23	21.66	0.000193
1445	6.63	18.26	0.000214	6.26	18.63	0.000200
2160	8.81	16.08	0.000203	8.69	16.20	0.000198
2880	10.69	14.20	0.000195	11.06	13.73	0.000206
4320	14.00	10.89	0.000194	14.19	10.70	0.000195
5760	16.72	8.17	0.000193	16.81	8.08	0.000195
			Mittelwert 0.000202			Mittelwert 0.000199
<u>39.9°C.</u>						
0	0	24.80		0	24.80	
120	2.03	22.77	0.000713	1.98	22.82	0.000694
240	3.91	20.89	0.000715	3.95	20.85	0.000722
482	7.30	17.50	0.000722	7.14	17.66	0.000704
720	9.63	15.17	0.000683	9.78	15.02	0.000694
960	12.26	12.34	0.000710	12.11	12.69	0.000697
1380	15.34	9.46	0.000699	15.15	9.65	0.000683
1760	17.52	7.28	0.000685	17.18	7.62	0.000669
			Mittelwert 0.000704			Mittelwert 0.000696
<u>49.9°C.</u>						
0	0	24.30		0	24.30	
20	1.21	23.09	0.00255	1.14	23.16	0.00238
40	2.35	21.95	0.00253	2.26	22.04	0.00238
80	4.56	19.74	0.00259	4.44	19.86	0.00257
160	8.20	16.10	0.00255	8.03	16.27	0.00251
240	11.20	13.10	0.00255	10.77	13.53	0.00248
320	13.07	11.23	0.00241	13.22	11.08	0.00245
			Mittelwert 0.00253			0.00246

Tabelle 2. Heterogene Reaktionskinetik an Silica-Gel.

<i>t</i> (Min.)	<i>x</i> ₁	<i>a</i> — <i>x</i> ₁	<i>k</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>a</i> — <i>x</i> ₂	<i>k</i> ₂
<u>30.4°C.</u>						
0	0	24.89		0	24.89	
360	1.88	23.01	0.000217	1.41	23.48	0.000162
720	3.43	21.43	0.000211	2.58	22.31	0.000152
1445	6.33	18.56	0.000203	5.05	19.83	0.000154
2160	8.89	16.00	0.000205	7.32	17.57	0.000161
2880	11.45	13.44	0.000213	9.54	15.35	0.000168
4320	14.46	10.43	0.000201	12.68	12.21	0.000164
5760	16.94	7.95	0.000198	15.60	9.29	0.000170
			Mittelwert 0.000207			Mittelwert 0.000163
<u>39.9°C.</u>						
0	0	24.46		0	24.46	
120	1.71	22.75	0.000637	1.31	23.15	0.000458
239	3.64	20.82	0.000669	2.02	22.44	0.000359
483	7.35	17.11	0.000741	5.67	18.79	0.000540
720	10.75	13.71	0.000784	7.95	16.51	0.000510
961	12.32	12.14	0.000727	10.14	14.32	0.000556
1380	15.38	9.08	0.000718	12.82	11.64	0.000483
1680	17.09	7.37	0.000713	14.79	9.67	0.000552
			Mittelwert 0.000713			Mittelwert 0.000518
<u>50.0°C.</u>						
0	0	24.92		0	24.92	
20	1.26	23.66	0.00248	0.73	24.19	(0.00143)
40	2.74	22.18	0.00255	1.68	23.24	0.00188
82	4.75	20.17	0.00255	2.52	22.40	0.00129
160	9.05	15.87	0.00276	6.72	18.20	0.00193
240	11.50	13.42	0.00255	9.01	15.91	0.00186
310	13.35	11.57	0.00246	11.47	13.45	0.00197
			Mittelwert 0.00256			Mittelwert 0.00174

Tabelle 3. Heterogene Reaktionskinetik an Zuckerkohle.

<i>t</i> (Min.)	<i>x</i> ₁	<i>a</i> − <i>x</i> ₁	<i>k</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>a</i> − <i>x</i> ₂	<i>k</i> ₂
<u>30.4°C.</u>						
0	0	24.89		0	24.89	
360	1.50	23.39	0.000166	0	24.89	—
720	2.86	22.03	0.000169	0.61	24.28	(0.000035)
1440	5.72	19.17	0.000181	2.52	22.37	0.000073
2800	9.86	15.03	0.000175	4.49	20.40	0.000069
4320	13.40	11.49	0.000179	6.26	18.63	0.000067
5760	15.66	9.23	0.000172	8.99	15.90	0.000078
			Mittelwert 0.000175			Mittelwert 0.000072
<u>39.9°C.</u>						
0	0	24.51		0	24.51	
120	1.49	23.02	0.000518	1.27	23.24	0.000439
240	3.19	21.32	0.000586	2.58	21.93	0.000462
483	6.24	18.27	0.000561	4.66	19.85	0.000435
721	8.99	15.52	0.000633	5.78	18.73	0.000373
961	11.59	12.92	0.000665	7.35	17.16	0.000370
1383	14.71	9.80	0.000666	9.02	15.49	0.000331
1665	16.20	8.81	0.000649	10.64	13.87	0.000340
			Mittelwert 0.000609			Mittelwert 0.000393
<u>50.0°C.</u>						
0	0	25.10		0	25.10	
21	1.24	23.86	0.00230	1.06	24.04	0.00212
41	2.24	22.86	0.00216	2.40	22.70	0.00230
81	4.18	20.92	0.00225	3.74	21.36	0.00196
166	7.02	18.08	0.00197	5.92	19.18	0.00161
242	8.96	16.14	0.00183	6.38	18.72	0.00121
327	11.35	13.75	0.00182	7.50	17.60	0.00109
			Mittelwert 0.00205			Mittelwert 0.00171

Tabelle 4. Heterogene Reaktionskinetik an Häminzuckerkohle.

<i>t</i> (Min.)	<i>x</i> ₁	<i>a</i> — <i>x</i> ₁	<i>k</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>a</i> — <i>x</i> ₂	<i>k</i> ₂
<u>30.4°C.</u>						
0	0	24.89		0	24.89	
360	1.36	23.53	(0.000156)	—	—	—
720	3.24	21.65	0.000193	—	—	—
1440	5.87	19.02	0.000188	1.46	23.43	0.000042
2160	8.66	16.23	0.000198	1.67	23.22	0.000032
2880	11.15	13.74	0.000206	3.03	21.86	0.000045
4320	14.67	10.22	0.000204	4.65	20.24	0.000046
5760	17.99	6.90	0.000222	6.61	17.28	0.000063
			Mittelwert 0.000202			Mittelwert 0.000045
<u>39.9°C.</u>						
0	0	24.48		0	24.48	
121	1.34	23.14	(0.000465)	0.51	23.97	0.000174
240	3.42	21.06	0.000626	1.11	23.37	0.000193
480	6.54	17.94	0.000646	2.58	21.90	0.000232
720	9.52	14.96	0.000683	3.95	20.53	0.000244
961	11.82	12.66	0.000685	4.56	19.92	0.000215
1380	15.38	9.10	0.000715	5.57	18.91	0.000187
1680	17.39	7.09	0.000736	6.28	18.20	0.000176
			Mittelwert 0.000682			Mittelwert 0.000203
<u>49.9°C.</u>						
0	0	25.10		0	25.10	
20	0.74	24.36	(0.00159)	0.73	24.37	0.00147
41	2.15	22.95	0.00217	1.40	23.70	0.00139
81	4.53	20.57	0.00246	2.20	22.86	0.00115
161	7.42	17.61	0.00217	4.00	21.10	0.00108
241	10.76	14.34	0.00250	5.82	19.28	0.00109
311	13.43	11.67	0.00246	6.66	18.44	0.00099
			Mittelwert 0.00223			Mittelwert 0.00117

In diesen Tabellen stellt x_1 die durch Brom-Titration ermittelte umgesetzte Dibrombernsteinsäure, x_2 die durch Säure-Titration ermittelte umgesetzte Dibrombernsteinsäure dar, während $a-x_1$ bzw. $a-x_2$ die noch nicht umgesetzte Dibrombernsteinsäure darstellt. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 bzw. k_2 wurde nach der Gleichung:

$$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

berechnet. Im homogenen System verläuft die hier betrachtete Reaktion bekanntlich monomolekular, und zwar stimmen die beiden gewonnenen Reaktionskonstanten k_1 und k_2 miteinander gut überein, im heterogenen System dagegen ist die Sachlage nicht immer die Gleiche und soll von Fall zu Fall näher betrachtet werden. Es sei jedoch bemerkt, dass sich die Reaktion im heterogenen System nicht in der Grenzflächenschicht allein, sondern teilweise noch in homogener Flüssigkeit vollziehen kann.

(1) An Silica-Gel: Die Reaktion verläuft in diesem Fall annähernd monomolekular. Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante k_1 ergab sich etwas grösser als die entsprechende Konstante der homogenen Reaktion, während k_2 kleiner als die entsprechende Konstante der homogenen Reaktion war. Man dürfte aber nicht aus dem kleineren Wert von k_2 auf die Reaktionsverlangsamung schliessen, denn man muss bedenken, dass die Säuren im Reaktionsgemisch durch Silica-Gel mehr oder weniger adsorbiert werden, sodass sich der Wert von der umgesetzten Menge x_2 scheinbar kleiner ergibt. Im Gegensatz dazu, könnte man wohl aus dem grösseren Wert von k_1 schliessen, dass die Reaktion an Silica-Gel im Vergleich mit der homogenen Reaktion etwas beschleunigt ist, indem man berücksichtigt, dass dabei die Bestimmung von umgesetzter Dibrombernsteinsäure wegen der unbedeutend kleinen Adsorption des Bromions kaum gestört wird.

(2) An Zuckerkohle: In diesem Falle ergaben sich die beiden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 kleiner als die entsprechenden Konstanten der homogenen Reaktion. Dass k_2 viel kleiner als k_1 ist, wird der möglichen starken Adsorption der entstandenen Monobromfumarsäure an dem Adsorbens zugeschrieben. Jedenfalls ist die Reaktion an Zuckerkohle im Vergleich mit der homogenen Reaktion bedeutend verlangsamt.

(3) An Häminzuckerkohle: Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist im Mittelwert ein wenig kleiner als die entsprechende homogene Konstante, während k_2 ausgesprochen kleiner als die entsprechende Konstante der homogenen Reaktion ist. Dies dürfte darauf hindeuten, dass die Reaktion an

Häminzuckerkohle im Ganzen nur ein wenig verlangsamt ist, ungeachtet der sich sehr klein ergebende Konstante k_2 , wofür die stärkere Adsorption der entstandenen Monobromfumarsäure durch das Adsorbens verantwortlich sein könnte.

Zusammenfassend sei gesagt, dass die Umwandlung der Dibrombernsteinsäure in Monobromfumarsäure an Silica-Gel etwas beschleunigt ist, dagegen ist sie an Zuckerkohle sowie an Häminzuckerkohle mehr oder weniger verlangsamt. Die Verlangsamung der Reaktion an Kohle könnte nun eine allgemeine Erscheinung sein, weil das Gleiche auch an technischer Kohle (Merckscher Blutkohle) von van Duin⁽³⁾ gefunden worden ist. Hier soll noch bemerkt werden, dass bei Kohle die Geschwindigkeitskonstante mit der Fortschreitung der Reaktion veränderlich ist, und zwar findet eine fast regelmässige Verminderung von k_2 statt, was bald weiter unten erläutert werden wird.

Versuche der Adsorption. Nach der oben angestellten Betrachtung ist es naturgemäss klar, dass zur weiteren Deutung der Resultaten der kinetischen Versuche einige Kenntnisse über die Adsorptionsverhältnisse der Reaktionsteilnehmer notwendig sind. Man konnte allerdings nicht die Adsorption jedes einzelnen Reaktionsteilnehmers aus dem Reaktionsgemisch bestimmen. Wohl aber war es möglich, gleichzeitig mit den Versuchen der Kinetik, die Adsorption der Säuremischung (Dibrombernsteinsäure und Monobromfumarsäure) annähernd zu ermitteln, in folgender Weise: Man hat nämlich bei jeder Probeentnahme die ganze Säuremenge (Dibrombernsteinsäure, Monobromfumarsäure und Bromwasserstoff) im Reaktionsgemisch durch Titration bestimmt und von dieser ganzen Säuremenge das Säure-Äquivalent des Bromions, das durch Brom-Titration bestimmt wurde, abgezogen, auf welchem Wege man die Konzentration der sich in der Flüssigkeit befindenden beiden Säuren (Dibrombernsteinsäure und Monobromfumarsäure) erhielt. Die letzte Konzentration, wenn sie von der Anfangskonzentration von Dibrombernsteinsäure reduziert wird, ergibt die adsorbierte Menge der beiden Säuren wie in Tabellen 5-7 wiedergegeben ist. In diesen Tabellen, bedeuten C die ganze Säuremenge in Lösung in Millimol in Liter, c' das Säure-Äquivalent des Bromions in Millimol i. L., c die sich in Lösung befindene Säuremischung in Millimol i. L. und a die adsorbierte Menge der Säuremischung in Millimol pro 10 g. Adsorbens. Hierbei würde angenommen, dass die Adsorption vom Bromion an dem Adsorbens vernachlässigt werden kann, was sie auf Grund unserer anderweitigen Erfahrungen, die bei Versuchen mit Kaliumbromid-Lösung an den oben verwendeten Adsorbentien gewonnen wurden, als durchaus statthaft gezeigt hat.

Tabelle 5. Adsorption der Säuremischung (Dibrombernsteinsäure und Monobromfumarsäure) an Silica-Gel.

<i>t</i> (Min.)	<i>C</i>	<i>c'</i>	<i>c</i>	α
<u>30.4°C.</u>				
0	21.11	0	21.11	3.78
360	21.82	0.94	20.88	4.01
720	22.40	1.72	20.68	4.21
1445	23.64	3.17	20.47	4.42
2160	24.77	4.45	20.32	4.57
2880	25.88	5.73	20.16	4.73
4820	27.45	7.23	20.21	4.68
5760	28.91	8.47	20.44	4.45
<u>39.9°C.</u>				
0	21.00	0	21.00	3.46
120	21.66	0.86	20.80	3.66
239	22.01	1.82	20.19	4.27
483	23.84	3.68	20.16	4.30
720	24.98	5.38	19.60	4.86
961	26.07	6.16	19.91	4.55
1380	27.41	7.69	19.82	4.64
1680	28.40	8.55	19.85	4.61
<u>50.0°C.</u>				
0	21.97	0	21.97	2.95
20	22.34	0.63	21.71	3.21
40	22.81	1.37	21.44	3.47
81	23.23	2.38	20.85	4.07
162	25.33	4.53	20.80	4.12
240	26.48	5.75	20.73	4.19
320	27.17	6.68	21.03	3.89

Tabelle 6. Adsorption der Säuremischung (Dibrombernsteinsäure und Monobromfumarsäure) an Zuckerkohle.

<i>t</i> (Min.)	<i>C</i>	<i>c'</i>	<i>c</i>	α
<u>30.4°C.</u>				
0	23.86	0	23.86	1.03
360	23.86	0.75	23.11	1.78
720	24.17	1.43	22.74	2.15
1440	25.12	2.86	22.26	2.63
2880	26.11	4.93	21.18	3.71
4820	26.99	6.70	20.29	4.60
5760	28.26	7.80	20.43	4.43

Tabelle 6. (*Fortsetzung.*)

<i>t</i> (Min.)	<i>C</i>	<i>c'</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
<u>39.9°C.</u>				
0	23.36	0	23.36	1.15
121	24.00	0.75	23.25	1.26
241	24.56	1.60	22.96	1.55
483	25.69	3.12	22.57	1.94
721	26.25	4.50	21.75	2.76
961	27.04	5.80	21.24	3.27
1383	27.87	7.36	20.51	4.00
1665	28.68	8.10	20.58	3.93
<u>50.0°C.</u>				
0	22.88	0	22.88	2.22
21	23.41	0.62	22.79	2.31
41	24.08	1.12	22.96	2.14
81	24.65	2.09	22.56	2.54
166	25.84	3.51	22.33	2.77
242	26.07	4.48	21.59	3.51
327	26.62	5.68	20.94	4.16

Tabelle 7. Adsorption der Säuremischung (Dibrombernsteinsäure und Monobromfumarsäure) an Häminzuckerkohle.

<i>t</i> (Min.)	<i>C</i>	<i>c'</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
<u>30.4°C.</u>				
0	22.62	0	22.62	2.27
360	22.44	0.68	21.76	3.13
720	22.47	1.62	20.85	4.04
1440	23.35	2.94	20.41	4.48
2160	23.46	4.33	19.13	5.76
2880	24.14	5.58	18.56	6.33
4320	24.65	7.34	17.31	7.58
5760	25.93	9.00	16.93	7.96
<u>39.9°C.</u>				
0	22.25	0	22.25	2.23
121	22.51	0.67	21.84	2.64
240	22.81	1.71	21.10	3.38
480	23.54	3.77	19.77	4.71
720	24.23	4.76	19.47	5.01
961	24.53	5.91	18.62	5.86
1380	25.04	7.69	17.35	7.13
1680	25.35	8.70	16.65	7.83
<u>49.9°C.</u>				
0	21.73	0	21.73	3.37
20	22.10	0.37	21.73	3.37
41	22.43	1.08	21.35	3.75
81	22.85	2.27	20.58	4.52
161	23.72	3.71	20.01	5.09
241	24.64	5.38	19.26	5.84
311	25.06	6.72	18.34	6.76

Man sieht in diesen Tabellen, dass die Adsorption der Säuremischung an Silica-Gel unabhängig von dem Reaktionsfortschritte beinahe konstant stattfindet, während sie sich an Zuckerkohle sowie an Häminzuckerkohle mit dem Fortschritte der Reaktion vermehrt. Der letzte Umstand kommt wahrscheinlich daher, dass die entstandene Monobromfumarsäure aus dem Reaktionsgemisch durch Kohle stärker adsorbiert wird als die reagierende Dibrombernsteinsäure. Diese Vermutung wurde ferner durch den folgenden Versuch unterstützt.

Man hat nämlich die Adsorption von Dibrombernsteinsäure und von Monobromfumarsäure einzeln in ihrer Lösung an den verwendeten Adsorbentien untersucht. Die dazu gebrauchte Monobromfumarsäure wurde aus der oben hergestellten Dibrombernsteinsäure nach der Methode von Michael⁽¹⁰⁾ dargestellt. Die Adsorption von Dibrombernsteinsäure wurde bei Zimmertemperatur 14°C. und in etwa 1-2 Stunden Arbeitszeit ausgeführt, wobei man sich davon überzeugte, dass man den aus dem Auftreten der Reaktion herrührenden Fehler umgehen kann. Die Adsorption von Monobromfumarsäure wurde auch unter gleichen Bedingungen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabellen 8-9 wiedergegeben. In der Tabellen bedeuten c die Gleichgewichtskonzentration in Millimol i. L. und α die adsorbierte Menge in Millimol pro Gramm Adsorbens. Die Berechnung erfolgte nach der bekannten Formel: $\alpha = \alpha c^{\frac{1}{n}}$. Abb. 1 enthält die Adsorptionsisothermen.

Table 8. Adsorption der Dibrombernsteinsäure bei 14°C.
(1 g. Adsorbens in 100 c.c. der Lösung)

	c	α beob.	α ber.
Silica-Gel $1/n = 0.018$ $\alpha = 0.320$	46.37	0.349	0.349
	21.95	0.346	0.345
	9.57	0.338	0.340
	3.44	0.333	0.334
Zuckerkohle $1/n = 0.495$ $\alpha = 0.029$	95.0	0.26	0.28
	44.8	0.20	0.19
	21.3	0.13	0.13
	9.9	0.09	0.09
Häminzuckerkohle $1/n = 0.296$ $\alpha = 0.102$	46.82	0.305	0.304
	22.99	0.241	0.247
	11.04	0.191	0.198
	5.12	0.165	0.158

(10) Michael, *J. prakt. Chem.*, **52** (1895), 289.

Tabelle 9. Adsorption der Monobromfumarsäure bei 14°C.
(1 g. Adsorbens in 100 c.c. der Lösung)

	c	α beob.	α ber.
Silica-Gel $1/n = 0.052$ $\alpha = 0.288$	40.65	0.345	0.349
	18.50	0.334	0.335
	8.21	0.330	0.321
	2.70	0.302	0.303
Zuckerkohle $1/n = 0.105$ $\alpha = 0.085$	21.31	0.118	0.118
	10.34	0.106	0.109
	4.74	0.101	0.100
Häminzuckerkohle $1/n = 0.123$ $\alpha = 0.209$	41.08	0.305	0.330
	19.36	0.300	0.301
	8.66	0.273	0.272
	3.44	0.235	0.243

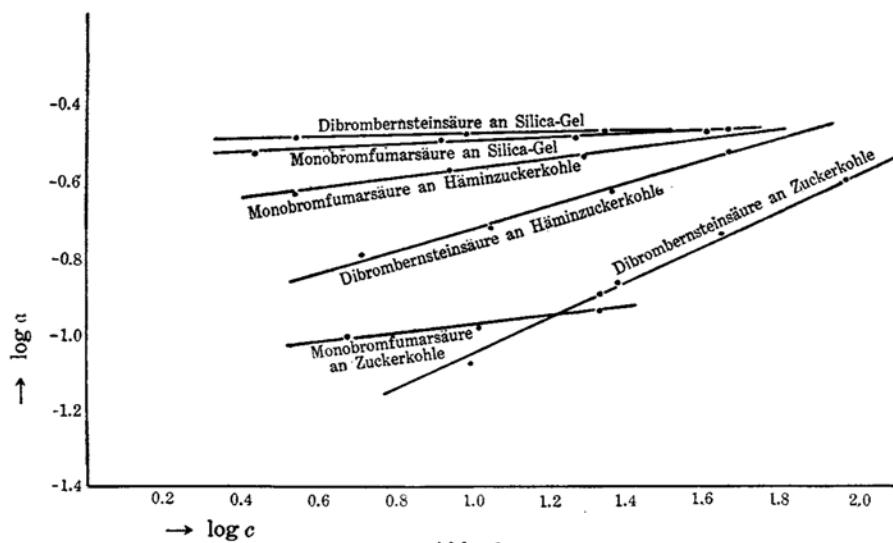


Abb. 1.

Hieraus ist ersichtlich, (1) dass an Silica-Gel die Adsorption der beiden betreffenden Säuren beinahe gleichmässig stattfindet, obwohl Monobromfumarsäure ein wenig geringer als Dibrombernsteinsäure adsorbiert ist. (2) An Kohlen, insbesondere an Häminzuckerkohle ist dagegen Monobromfumarsäure bedeutend stärker adsorbiert als Dibrombernsteinsäure. Durch diese Adsorptionsverhältnisse der beiden Säuren an den verschiedenen Adsorbentien wäre,

obgleich sie noch in dem Reaktionsgemisch möglicherweise modifiziert werden, die oben bemerkte Konstanz (bei Silica-Gel) bzw. Inkonstanz (bei Kohle) der Adsorption der Säuremischung mit dem Reaktionsfortschritte verständlich gemacht.

Der Typ der heterogenen Reaktion. Man kann nun aus dem Ergebnis der Reaktionskinetik, die oben untersuchten heterogenen Reaktionen — mit einem Ausgangsstoff — in einige Typen ordnen, nämlich:

(1) Die Reaktion an Silica-Gel gehört zu solchen Reaktionen, in denen die Hemmung von Reaktionsprodukten wegen ihrer verhältnismässig kleinen Adsorption an Adsorbens fehlt. Die Reaktion in der Adsorptionsschicht sollte dann einfach der adsorbierten Menge des Ausgangsstoffes proportional verlaufen, und zwar bei schwacher Adsorption des Ausgangsstoffes nach der folgenden Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad , \quad (1)$$

welche tatsächlich bei der Reaktion an Silica-Gel gültig gefunden wurde.

(2) Im Gegensatz dazu ist die Reaktion an Zuckerkohle oder Häminzuckerkohle eine solche Reaktion, in der die Hemmung von Reaktionsprodukten auftritt. Das Reaktionsprodukt, Monobromfumarsäure, wurde ja als der Ausgangsstoff Dibrombernsteinsäure stärker adsorbiert, sodass es auf die Reaktion hemmend einwirken kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit soll in diesem Fall etwa folgendermassen gegeben werden:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+bx} \quad , \quad (2)$$

unter der Annahme, dass der Ausgangsstoff schwach und das Reaktionsprodukt mittelstark adsorbiert wird. Hier bedeuten $a-x$ die Konzentration des Ausgangsstoffes (Dibrombernsteinsäure) und x diejenige des Reaktionsproduktes (Monobromfumarsäure). Sowohl k auch b sind Konstanten. Um diese Gleichung zu prüfen, brauchte man die integrierte Gleichung:

$$k = \frac{1+ab}{t} \log \frac{a}{a-x} - \frac{bx}{t} \quad , \quad (3)$$

worin ferner gesetzt werden (nach Hinshelwood⁽¹¹⁾):

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k_m \quad \text{und} \quad \frac{x}{t} = v \quad .$$

(11) C. N. Hinshelwood, „The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems“, 322, Oxford (1933).

Es muss also letzten Endes geprüft werden, ob k_m eine lineare Funktion von v ist. Es hat sich in der Tat bei den Reaktionen an Kohle bestätigt, dass dieser Anspruch im Ganzen in ausgeprägtem Masse erfüllt ist (bei 30°C. treten mehr oder weniger Abweichungen auf),—wobei man versuchsweise für x bzw. $a-x$ den durch Säure-Titration ermittelten Wert x_2 bzw. $a-x_2$ einsetzt—wie in Tabellen 10–11 gezeigt ist.

Tabelle 10. Heterogene Reaktion an Zuckerkohle.

	t	x	v	k_m	$v+k/b$	$a+1/b$
$a=24.51$	39.9°C. 120	1.49	0.0106	0.000439	0.0158	36.1
	240	3.19	0.0108	0.000462	0.0160	34.7
	483	6.24	0.0097	0.000435	0.0149	34.2
	721	8.99	0.0080	0.000373	0.0133	35.5
	961	11.59	0.0077	0.000370	0.0129	34.8
	1383	14.71	0.0065	0.000331	0.0118	35.5
	1665	16.20	0.0064	0.000340	0.0116	34.2
	50.0°C. 21	1.24	0.0505	0.00212	0.0572	27.0
$a=25.10$	41	2.24	0.0585	0.00230	0.0652	28.3
	81	4.18	0.0462	0.00196	0.0529	27.0
	166	7.02	0.0357	0.00161	0.0424	26.3
	242	8.96	0.0264	0.00121	0.0331	27.4
	327	11.35	0.0229	0.00109	0.0296	27.2

Tabelle 11. Heterogene Reaktion an Häminzuckerkohle.

	t	x	v	k_m	$v+k/b$	$a+1/b$
$a=24.48$	39.9°C. 720	9.52	0.0055	0.000244	0.0063	25.7
	961	11.82	0.0047	0.000215	0.0055	25.7
	1380	15.38	0.0040	0.000187	0.0048	25.8
	1680	17.39	0.0037	0.000176	0.0045	25.7
$a=25.10$	49.9°C. 20	0.74	0.0365	0.00147	0.0406	27.6
	41	2.15	0.0339	0.00139	0.0380	27.3
	81	4.53	0.0277	0.00115	0.0318	27.7
	161	7.42	0.0248	0.00108	0.0289	26.8
	241	10.76	0.0242	0.00109	0.0281	26.6
	311	13.43	0.0214	0.00099	0.0255	25.8

Aktivierungswärme der Reaktion. Aus der Temperaturabhängigkeit der homogenen Reaktion kann man mittels der bekannten Arrheniusschen Gleichung⁽¹²⁾:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{oder} \quad \log k = H - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

die Aktivierungswärme der Reaktion berechnen, wie in Tabelle 12 gezeigt ist. Dieselbe Gleichung soll auch für die heterogene Reaktion verwendet werden, sofern die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der betreffenden Reaktion durch einfache Potenzen des reagierenden Stoffes zu kennzeichnen ist. Tabelle 13 gibt die Resultaten der Berechnung für den Fall der Reaktion an Silica-Gel wieder, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einfach durch Gleichung (1) ausdrücken lässt. Zum anschaulichen Vergleich hat man die beiden Resultaten in Abb. 2 eingetragen.

Tabelle 12. Aktivierungswärme
der homogenen Reaktion.

$$E = 10925 \quad H = 14.30$$

<i>t</i>	<i>T</i>	<i>k</i> beob.	<i>k</i> ber.
30.4	303.4	0.000199	0.000200
39.9	312.9	0.000696	0.000693
50.0	323.0	0.00246	0.00246
.	.	.	.

Tabelle 13. Aktivierungswärme
der Reaktion an Silica-Gel.

$$E = 10280 \quad H = 13.15$$

<i>t</i>	<i>T</i>	<i>k</i> beob.	<i>k</i> ber.
30.4	303.4	0.000163	0.000163
39.9	312.9	0.000518	0.000523
49.9	322.9	0.00174	0.00170

Man könnte nun wohl annehmen, dass die hier untersuchte Reaktion im heterogenen System teilweise eine echte Grenzflächenschicht-Reaktion ist. Dann liesse sich die von Polanyi⁽¹³⁾ und Hinshelwood⁽¹⁴⁾ stammende Betrachtungsweise der Aktivierungswärme der heterogenen Reaktion hierauf übertragen. Die oben berechnete Aktivierungswärme der heterogenen Reaktion an Silica-Gel wird also nach Hinshelwood als eine scheinbare Aktivierungswärme definiert. Diese scheinbare Aktivierungswärme lässt sich ferner im Fall der Reaktion, in der keine Hemmung der Reaktionsprodukte auftritt, was bei Silica-Gel wirklich der Fall ist, ausdrücken wie folgt: $E = Q - \lambda$, wo Q die wahre Aktivierungswärme und λ die Adsorptionswärme des Ausgangsstoffes bedeutet. Die scheinbare Aktivierungswärme ist demnach in

(12) Hierbei ist gesetzt: $\log Z = H$.

(13) M. Polanyi, *Z. Elektrochem.*, **27** (1921), 143.

(14) C. N. Hinshelwood, *loc. cit.*

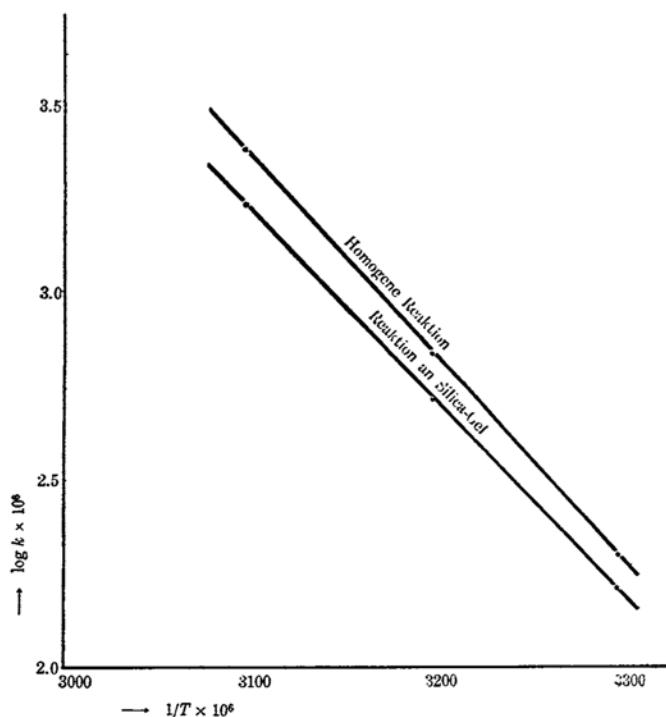


Abb. 2.

diesem Fall um die Adsorptionswärme des Ausgangsstoffes vermindert gegenüber der wahren. Die erhaltene scheinbare Aktivierungswärme der Reaktion an Silica-Gel ergab sich in der Tat kleiner als die Aktivierungswärme der homogenen Reaktion; man kann jedoch weiter nichts über die wahre Aktivierungswärme sagen, sofern die Adsorptionswärme λ nicht direkt fassbar ist.

Für die Reaktion an Kohle, in der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nicht mehr durch einfache Potenzen des reagierenden Stoffes zu kennzeichnen ist, sondern sich etwa durch Gleichung (2) ausdrücken lässt, bestehen eine einfache Beziehung zwischen Temperaturkoeffizient und Aktivierungswärme nicht. Man hat aber versuchsweise hierbei auch mittels der Arrheniusschen Gleichung die Aktivierungswärme (sogenannte Brutto-Aktivierungswärme⁽¹⁵⁾) berechnet, deren Deutung hier noch offen bleiben soll. Tabellen 14-15 zeigen die Ergebnisse.

(15) G. M. Schwab, „Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik“, 167, Berlin (1931).

Tabelle 14. Aktivierungswärme
der Reaktion an Zuckerkohle.

$E = 16130$

$H = 22.48$

t	T	$k_{\text{beob.}}$	$k_{\text{ber.}}$
30.4	303.4	0.000078	0.000079
39.9	312.9	0.000050	0.000050
50.0	323.0	0.0032	0.0032

Tabelle 15. Aktivierungswärme
der Reaktion an Hämin-
zuckerkohle.

$E = 10885$

$H = 14.18$

t	T	$k_{\text{beob.}}$	$k_{\text{ber.}}$
30.4	303.4	0.00017	0.00017
39.9	312.9	0.00066	0.00061
49.9	322.9	0.0021	0.0021

Man könnte doch hieraus folgendes erwähnen. Bei Zuckerkohle ergibt sich die Aktivierungswärme wahrscheinlich infolge deren Vermehrung um die Adsorptionswärme des Reaktionsproduktes scheinbar grösser, während sie sich bei Häminzuckerkohle trotz der stärkeren Adsorption des Reaktionsproduktes scheinbar kleiner ergibt, wodurch die Reaktion an Häminzuckerkohle ungeachtet der möglichen grösseren Hemmung des Reaktionsproduktes verhältnismässig wenig gestört ist.

Schlussbetrachtungen. Das Ergebnis, dass die oben untersuchte Reaktion an einem „carbophilen“⁽¹⁶⁾ Adsorbens wie Kohle verlangsamt wurde, während sie an einem „oxophilen“ Adsorbens wie Silica-Gel ungestört, ja sogar beschleunigt wurde, steht mit dem Kruytschen Gedankengang nicht im Widerspruch, denn die Orientierung von Molekülen in der Adsorptionsschicht kann an den oben genannten zwei Adsorbentien verschiedenartig stattfinden, infolgedessen kann die molekulare Orientierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit an den zwei Adsorbentien eventuell entgegengesetzten Einfluss ausüben⁽¹⁷⁾.

Immerhin wird das gleiche Ergebnis durch die oben erhaltenen Adsorptionsverhältnisse der Reaktionsteilnehmer gedeutet werden, indem man berücksichtigt, dass die Reaktion an Kohle durch das Reaktionsprodukt infolge seiner stärkeren Adsorption gehemmt wird, aber an Silica-Gel findet diese Hemmung nicht statt. Es scheint demnach gerade bei dieser Reaktion an Kohle der Gedankengang wertvoll zu sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Reaktionsprodukte, welches möglicherweise auf den reagierenden Stoff verdrängend wirkt, stark beeinflusst wird.

(16) Terminologie nach L. Gurwitsch, *Kolloid-Z.*, **32** (1923), 80.

(17) An dem oben verwendeten Silica-Gel gilt die Traubesche Regel nicht, was wir durch Versuche mit einer Reihe der normalen Fettsäuren (von Ameisensäure bis Valeriansäure) bestätigt haben. Die Adsorption dieser Säuren fand im Konzentrationsbereich von 50 bis 500 Millimol i. L. beinahe in gleicher Weise statt—Ameisensäure wurde etwas stärker als die anderen Säuren adsorbiert—unabhängig von der Zahl der Kohlenstoffatome.

Es sei hier jedoch bemerkt, dass es sich im Fall der von uns untersuchten Reaktion nicht um die Reaktionsbeschleunigung bzw. Reaktionsverlangsamung handelt, die von der Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtes hervorgebracht wird⁽¹⁸⁾, weil die untersuchte Reaktion unter den gegebenen Bedingungen nur in einer Richtung fortschreitet.

Die gefundenen Adsorptionsverhältnisse stehen auch mit den Daten von der Aktivierungswärme der Reaktion im Einklang, soweit die Aktivierungswärme der heterogenen Reaktion auf Grund der Theorie von Polanyi-Hinshelwood gedeutet werden kann. Ferner könnte man aus dem tatsächlichen Umstande, dass die Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktion (an Kohle) von derjenigen der homogenen Reaktion unterschiedlich ist, wohl schliessen, dass die Verlangsamung der Reaktion im heterogenen System nicht einfach der Verringerung der Konzentration in der Flüssigkeit zuzuschreiben ist⁽¹⁹⁾.

Wir kommen nun zu einem anderen Effekt, nämlich zum Effekt der Haftintensität der adsorbierten Moleküle in der Grenzflächenschicht, der auf die Reaktion je nach dem verwendeten Adsorbens verschiedenartig wirken kann. Als wir auf diesen Gedanken gekommen waren, ist uns eine Arbeit von Lindau und Salomon⁽²⁰⁾ eingegangen, die in äusserst eleganter Weise das Problem der Haftfestigkeit bzw. der Wechselzahl der adsorbierten Moleküle in der Grenzflächenschicht experimentell behandelt. Dabei haben die genannten Autoren zur Bestimmung der Haftfestigkeit von der gleichen Adsorbierbarkeit optischer Antipoden Gebrauch gemacht.

Die Kenntnis, welche mittels dieses Verfahrens gewonnen wird, dürfte nun für den Mechanismus der von uns untersuchten Katalyse nützlich sein. Wir führten also die Bestimmung der Haftfestigkeit adsorbiertener Moleküle in der Grenzflächenschicht von den oben gebrauchten Adsorbentien durch, und zwar verwendeten wir dazu als Adsorptiv rechts- und links-Weinsäure, aber vorläufig nicht die hier direkt in Frage kommende Dibrombernsteinsäure. Immerhin könnte das Ergebnis mit Weinsäure ohne weitere Modifizierung für die vorliegende Diskussion verwendet werden.

Sowohl im System wässrige Weinsäurelösung (Gleichgewichtskonzentration 3.3 Millimol i. L.)-Zuckerkohle, als auch im System wässrige Weinsäurelösung (Gleichgewichtskonzentration 8.2 Millimol i. L.)-Häminzuckerkohle wurde gefunden, dass der Austausch der optisch antipoden Moleküle schon in der Schüttelzeit von etwa 30 Sekunden vollkommen vollzieht,—kein

(18) J. J. Thomson, „Application of Dynamics to Physics and Chemistry“, 236, London (1888); H. Freundlich und F. Juliusburger, *Z. physik. Chem.*, A, **146** (1930), 321; H. Freundlich und G. Salomon, *Z. physik. Chem.*, A, **165** (1933), 179; *Helv. Chim. Acta*, **17** (1934), 88.

(19) Vgl. H. Freundlich, „Kapillarchemie“, I, S. 448.

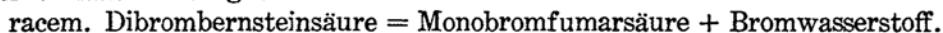
(20) G. Lindau und S. Salomon, *Ber.*, **67** (1934), 1296. Wir möchten hierbei Herrn Dr. G. Lindau (Dresden) für seine freundliche Anregung zur Arbeit durch die ÜberSendung der Sonderabdrücke wärmst danken.

merklicher Unterschied zwischen Zuckerkohle und Häminzuckerkohle — während im System wässrige Weinsäurelösung (Gleichgewichtskonzentration 9.4 Millimol i. L.)-Silica-Gel der Austausch in der Schüttelzeit von etwa 4 Minuten noch unvollkommen (etwa 66% Austausch) stattfindet. Hieraus könnte man wohl schliessen, dass an Kohle keine feste spezifische Bindung der adsorbierten Moleküle erfolgt, im Gegensatz dazu an Silica-Gel eine festere Bindung der adsorbierten Moleküle erfolgt. Die festere Bindung der adsorbierten Moleküle an dem Adsorbens möchte ein längeres Verweilen der Moleküle auf der Grenzflächenschicht⁽²¹⁾, demnach eine grössere Übergangswahrscheinlichkeit zum aktivierte Zustand bedingen. Auch diese Vorstellung steht mit der beobachteten Erscheinung im Einklang.

Demnach gibt es also einige verschiedenen Wege, auf denen die heterogene Katalyse hervortreten kann. Es mag daher fragwürdig erscheinen, ob es überhaupt gelingen wird, die Erscheinung einem möglichen Effekt allein zuzuschreiben. Wir halten es auf Grund der vorliegenden Versuche für sehr wahrscheinlich, dass einige oben vorgebrachten möglichen Vorstellungen tatsächlich der beobachteten Erscheinung entsprechen. Dennoch dürfte im allgemeinen der Versuch, einzelne Modelle der Katalyse wie die Kruytsche Orientierungstheorie durchzuarbeiten, eine grosse Bedeutung haben, weil wir die Erscheinung in diesem Gebiete vielleicht nur auf diese Weise weiter erklären können. Eine allgemeine Deutung des Kruytschen Gedankenganges in der heterogenen Katalyse im flüssigen Medium, besonderes in bezug auf die Enzymkatalyse, soll hier noch unterbleiben.

Zusammenfassung.

(1) Angeregt durch die Kruytschen Orientierungstheorie der heterogenen Katalyse wurde versucht, das Charakteristische der Erscheinung der heterogenen Katalyse im flüssigen Medium eingehender zu betrachten und zwar mit der verhältnismässig einfachen Reaktion :



(2) Diese Reaktion wurde einerseits im homogenen System und andererseits im heterogenen System im Vorhandensein von (1) Silica-Gel (2) Zuckerkohle (3) Häminzuckerkohle, bei Temperaturen 30°, 40°, und 50°C. kinetisch untersucht. Die Reaktion ist an Silica-Gel etwas beschleunigt, demgegenüber an Zuckerkohle sowie an Häminzuckerkohle mehr oder weniger verlangsamt im Vergleich der homogenen Reaktion.

(3) Gleichzeitig mit dem Versuch der Reaktionskinetik wurde die Adsorption der Säuremischung (Dibrombernsteinsäure und Monobromfumarsäure) aus dem Reaktionsgemisch an den verwendeten Adsorbentien annähe-

(21) Die theoretische Deutung des Verweilens der Moleküle in der Adsorptionsschicht in der heterogenen Katalyse bei Stossreaktion: Born und Weisskopf, *Z. physik. Chem.* B, **12** (1931), 206.

rungsweise bestimmt. Aus der Veränderlichkeit dieser Adsorption der Säuremischung mit dem Fortschritte der Reaktion, konnte man die Adsorptionsverhältnisse der beiden Reaktionsteilnehmer — Dibrombernsteinsäure und Monobromfumarsäure — an dem gegebenen Adsorbens vorstellen. Es wurde ferner die Adsorption von Dibrombernsteinsäure und von Monobromfumarsäure einzeln in ihrer Lösung an den verwendeten Adsorbentien bei einer niedrigeren Temperatur 14°C. gemessen. Monobromfumarsäure (Reaktionsprodukt) wurde an Kohle stärker als Dibrombernsteinsäure (Ausgangsstoff) adsorbiert, während an Silica-Gel die beiden Säuren fast gleichmäßig adsorbiert wurden.

(4) Die Verlangsamung der Reaktion an Kohle wird wohl durch die erhaltenen Adsorptionsverhältnisse der Reaktionsteilnehmer verstanden, indem man den möglichen hemmenden Einfluss des Reaktionsproduktes infolge seiner stärkeren Adsorbierbarkeit berücksichtigt. Je nachdem, ob die Hemmung durch das Reaktionsprodukt vorhanden oder nicht vorhanden ist, lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten heterogenen Reaktion durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1+bx}$$

ausdrücken, die experimentell bestätigt wurden. Darin bedeuten x die umgesetzte Menge von Ausgangsstoff, $a-x$ die gebliebene Menge von Ausgangsstoff, k und b Konstanten.

(5) Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktion wurde die Aktivierungswärme mittels der Arrheniusschen Gleichung ermittelt, mit dem Ergebnis: $E = 10925$ für die homogene Reaktion, $E = 10280$ für die Reaktion an Silica-Gel, $E = 16130$ für die Reaktion an Zuckerkohle, $E = 10885$ cal. für die Reaktion an Häminzuckerkohle. Die ermittelte Aktivierungswärme der heterogenen Reaktion nach der Polanyi-Hinshelwoodschen Betrachtungsweise in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Adsorptionsversuche klar gestellt.

(6) Auf Grund der vorliegenden Versuche wurde einige möglichen Vorstellungen zur Erklärung der Erscheinung vorgebracht, von denen auch die Kruytsche Orientierungstheorie eine Mögliche sein kann. Die Kenntnis über die Haftfestigkeit der adsorbierten Moleküle in der Grenzflächenschicht, die mittels des von Lindau und Salomon angegebenen Verfahrens gewonnen wurde, hat man günstigerweise für die vorliegende Diskussion verwendet. Eine mögliche festere Bindung des reagierenden Stoffes an Silica-Gel mag mit der Reaktionsbeschleunigung an diesem Adsorbens im Zusammenhang stehen.

*Chemisches Laboratorium,
Musashi Hochschule, Nerima, Tokio.*