

180° und zeigt die gleichen Eigenschaften, wie die auf anderem Wege erhaltene.

Das salzsaure Salz, $C_6H_5J(COOH)(NH_2)$, HCl, krystallisiert aus säurehaltigem Wasser in gut ausgebildeten Säulen, die sich an der Luft schnell bräunen.

$C_7H_5O_2NJ, HCl$. Ber. HCl 12.17. Gef. HCl 12.01.

Das Silbersalz, $C_6H_5J(NH_2).COOAg$, bildet einen weißen Niederschlag, der aus heißem Wasser kleine Nadelchen liefert. Am Licht schwärzt sich das Salz rasch.

$C_7H_5O_2NJAg$. Ber. Ag 29.17. Gef. Ag 28.96.

Methylester, $C_6H_5J(NH_2)(COOCH_3)$. Man kocht das salzsaure Salz, in Methylalkohol suspendiert, 2–3 Stunden am Rückflußkühler, bis alles in Lösung gegangen ist, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser und übersättigt mit Sodalösung; es fällt alsdann der Ester krystallinisch aus. Aus verdünntem Alkohol gewinnt man ihn in Nadeln, die bei 112° schmelzen.

$C_8H_5O_2NJ$. Ber. N 5.05. Gef. N 4.89.

481. E. H. Riesenfeld: Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd.

(Nach Versuchen des Hrn. Alfred Wesch).

(II. Mitteilung¹⁾).

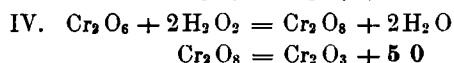
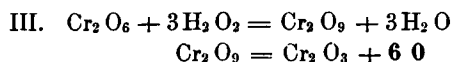
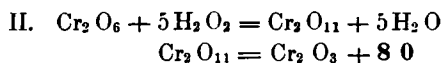
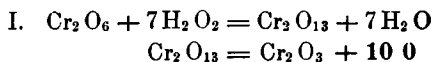
[Mitteil. aus dem Chem. Universitätslabor. (philosoph. Abteil.) Freiburg i./Br.]
(Eingegangen am 3. August 1908).

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure entsteht zunächst Überchromsäure, die sich sofort unter Sauerstoffentwicklung zu Chromsalz zersetzt. Die analytische Zusammensetzung dieser Säure konnte nicht direkt bestimmt werden, da sie in freier Form nicht haltbar ist. Daher mußte ein indirekter Weg eingeschlagen werden. Es wurde die Sauerstoffmenge gemessen, die bei der Einwirkung bekannter Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure in Freiheit gesetzt wird. Nachdem nachgewiesen war, daß bei der Zersetzung der Perchromate durch saure Wasserstoffsuperoxydlösung die gleiche Sauerstoffmenge wie bei der Zersetzung durch Säuren entwickelt wird, daß also der Sauerstoff allein von der Zersetzung der Perchromate herrührt, das Wasserstoffsuperoxyd hierbei aber unzersetzt

¹⁾ I. Mitteilung, diese Berichte 38, 3578 [1905].

bleibt, ließ sich aus der Sauerstoffmenge die Zusammensetzung der intermediär gebildeten Überchromsäure direkt berechnen.

Entstand eine der bisher bekannten¹⁾ Überchromsäuren, deren Anhydriden die Formeln Cr_2O_{13} , Cr_2O_{11} , Cr_2O_9 und Cr_2O_8 zukommen würden, so muß die Reaktion nach einer der 4 folgenden Gleichungen verlaufen.



Dann werden in Freiheit gesetzt nach Gleichung:

I.	für 1 Mol. CrO_3	5	Atome O,	bzw. für 1 Mol. H_2O_2	1.43	Atome O.
II.	» 1 »	» 4 »	» » »	» 1 »	» 1.60 »	»
III.	» 1 »	» 3 »	» » »	» 1 »	» 2.00 »	»
IV.	» 1 »	» 2.5 »	» » »	» 1 »	» 2.50 »	»

In der ersten Mitteilung wurde nun gezeigt, daß die entwickelte Sauerstoffmenge von dem Konzentrationsverhältnis des Wasserstoffsuperoxyds zur Chromsäure abhängt. Je größer die Wasserstoffsuperoxyd-Konzentration und je geringer die Chromsäure-Konzentration der Lösung ist, um so größer ist die pro 1 Mol. Chromsäure entwickelte Sauerstoffmenge. Und zwar wurden bis 5 Atome Sauerstoff pro 1 Mol. Chromsäure erhalten, ein Zeichen, daß die Reaktion bei einem Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd nach der I. der obigen Gleichungen verläuft, daß sich also als Zwischenprodukt H_3CrO_8 , die höchste der bekannten Überchromsäuren, bildet. Und zwar verlief die Reaktion stets in der gleichen Weise, gleichgültig ob der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd nur das 8-fache oder das 600-fache der nach der obigen Reaktionsgleichung nötigen Menge Wasserstoffsuperoxyd betrug.

Je größer umgekehrt die Chromsäure-Konzentration und je geringer die Wasserstoffsuperoxyd-Konzentration wird, um so kleiner wird die pro 1 Mol. entwickelte Sauerstoffmenge. Bei einem 2—3-fachen Überschuß an Chromsäure wurden, wie in der vorigen Mitteilung gezeigt, für 1 Mol. Chromsäure 2.89 Atome Sauerstoff erhalten. Da die unver-

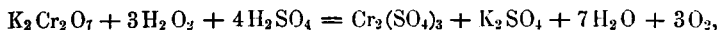
¹⁾ Wiede, diese Berichte **30**, 2178 [1897]; **31**, 516 [1898]; Riesenfeld, diese Berichte **38**, 1885 [1905].

meidlichen Versuchsfehler den Wert etwas verringern, so findet unter diesen Versuchsbedingungen die unter III. angegebene Reaktion statt: es bildet sich also als Zwischenprodukt die Überchromsäure der Formel HCrO_5^1).

Da es immerhin nicht ausgeschlossen schien, daß bei noch größerem Überschuß an Chromsäure die pro Mol. Chromsäure entwickelte Sauerstoffmenge sich noch weiter würde zurückdrängen lassen, sodaß nach der IV. der oben angegebenen Gleichungen als Zwischenprodukt das Überchromsäureanhydrid CrO_4 entsteht, so wurden die Versuche nach dieser Richtung weiter fortgesetzt.

Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung findet sich in der ersten Mitteilung. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Im Reaktionsgefäß befand sich die im Überschuß befindliche Menge Kaliumbichromatlösung vermischt mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure, und hierzu wurde unter fortwährendem Schütteln aus einem Tropftrichter langsam eine genau abgemessene Menge verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung hinzuzufießen gelassen.

Da nach den früheren Versuchen die Reaktion unter diesen Bedingungen nach der Gleichung verläuft:



so wurde stets mehr als 1 Mol. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ für 3 Mol. H_2O_2 angewandt, und zwar wurde der Überschuß an Chromsäure zwischen dem 1-fachen und dem 100-fachen der nach obiger Gleichung theoretisch erforderlichen Menge variiert.

In der folgenden Tabelle ist in der ersten Spalte die verwandte Anzahl ccm Wasserstoffsuperoxydlösung angegeben, die der in der zweiten Spalte verzeichneten Anzahl ccm 0.1016-n. Kaliumpermanganatlösung entspricht. Die dritte Spalte gibt die Anzahl ccm und die Normalität der Kaliumbichromatlösung. Zu dieser wurden bei allen Versuchen 10 ccm 1-n. Schwefelsäurelösung hinzugefügt. Die nächste Spalte gibt an, der wievielfache Überschuß an Chromsäure somit verwendet wurde. In der fünften Spalte findet sich die Anzahl ccm der in Freiheit gesetzten Menge Sauerstoff, in der sechsten der reduzierte Barometerstand und in der siebenten die Temperatur angegeben. Die achte Kolumne enthält die auf Normalbedingungen (0° und 760 mm Quecksilber) reduzierte Sauerstoffmenge, und die letzte die für je 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd entwickelte Anzahl Atome Sauerstoff.

¹⁾ Da bei dieser Berechnung schon vorausgesetzt ist, daß die Reaktion nach Gleichung III. erfolgt, so ist es prinzipiell richtiger, die für 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit gesetzte Menge Sauerstoff anzugeben, wie es in einer späteren Mitteilung geschah (Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i./Br. 17, 1 [1906]). Diese Menge beträgt im Mittel 1.90 Atome Sauerstoff, was naturgemäß ebenfalls der obigen Gleichung III. am nächsten kommt, also das oben erwähnte Resultat bestätigt.

Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd bei
einem Überschuß an Chromsäure.

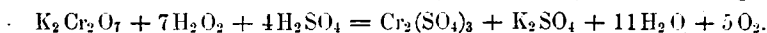
H ₂ O ₂ ccm	0.1016-n. K Mn O ₄ ccm	K ₂ Cr ₂ O ₇ ccm	Über- schuß	Gef.-O ₂ Barom.		Temp. °C	red. O ₂ ccm	1 Mol. H ₂ O ₂ entspricht Atomen O
				ccm	mm			
10	27.10	30 0.1-n.	1-fach	33.15	726.8	18.2	29.72	1.92
10	26.20	30 0.1-n.	1- »	31.50	730.0	16.5	28.53	1.91
10	25.90	30 0.1-n.	1- »	31.10	730.3	15.9	28.15	1.91
10	25.60	30 1.0-n.	10- »	32.05	728.0	14.9	29.11	1.99
10	25.55	30 1.0-n.	10- »	32.50	720.2	18.4	28.85	1.98
10	25.55	30 2.0-n.	20- »	32.10	720.5	17.0	28.64	1.97
10	25.55	30 2.0-n.	20- »	31.60	722.0	17.0	28.25	1.94
10	6.75	30 1.0-n.	50- »	8.55	725.6	20.0	7.60	1.98
10	6.75	30 1.0-n.	50- »	8.50	723.9	21.5	7.50	1.95
10	6.73	30 2.0-n.	100- »	8.35	727.8	17.8	7.50	1.96
10	6.70	30 2.0-n.	100- »	8.00	727.6	14.0	7.18	1.88

Trotz der Veränderung der Chromsäuremenge vom 1-fachen bis zum 100-fachen der theoretisch erforderlichen Menge ändert sich also die entwickelte Sauerstoffmenge nicht, sondern beträgt im Mittel 1.94 Atome Sauerstoff für 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd. Das in den früheren Versuchen gewonnene Resultat wird also hierdurch bestätigt.

Daß die Konzentration der Säure einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben könne, war nach den früher mitgeteilten Versuchen recht unwahrscheinlich. Unabhängig von der Variation der Säure-Konzentration im Verhältnis 1 zu 2 bildete sich beim Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd stets die sauerstoffreichste, beim Überschuß von Chromsäure stets die sauerstoffärmste Überchromsäure. Sicherheits halber aber wurden die Versuche noch erweitert, indem bei einem Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd sowohl wie bei einem solchen an Chromsäure die Säure-Konzentration in weiten Grenzen geändert wurde.

1. Zersetzung der Chromsäure bei einem Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd und steigender Schwefelsäure-Konzentration. •

Bei einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd verläuft die Zersetzung der Chromsäure, wie frühere Versuche zeigten, nach folgender Gleichung:



Es wurde bei den folgenden Versuchen die Wasserstoffsuperoxydlösung, zu der die Kaliumbichromatlösung langsam hinzutropfte, von vornherein mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure gemischt. Der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure wurde nach der obigen Gleichung berechnet:

der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd betrug bei Versuch 2 und 3 das 80-fache, bei allen andern das 25-fache; der Überschuß an Schwefelsäure ist in der folgenden Tabelle verzeichnet. Im übrigen war die Versuchsanordnung die gleiche, wie bei den früheren Versuchen; auch zeigt die folgende Tabelle die der ersten vollkommen analoge Anordnung.

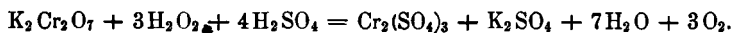
Zersetzung der Chromsäure bei einem Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd und steigender Schwefelsäure-Konzentration.

H ₂ O ₂ ccm %	0.01-n. K ₂ Cr ₂ O ₇ ccm	H ₂ SO ₄ ccm	Über- schuß an H ₂ SO ₄	Gef. O ₂ ccm	Barom. mm	Temp. °C	red.O ₂ ccm	1 Atom Cr entspricht Atomen O
10 0.4	10	5 0.1-n.	5-fach	1.95	719.1	19.8	1.72	4.61
10 3.0	10	5 2.0-n.	100- »	1.90	735.4	13.2	1.73	4.65
10 3.0	10	10 2.0-n.	200- »	1.95	735.3	14.3	1.76	4.73
10 0.4	10	10 5.0-n.	500- »	2.14	726.4	19.5	1.91	5.12
10 0.4	10	10 10.0-n.	1000- »	2.51	725.7	20.2	2.23	5.97
10 0.4	10	10 20.0-n.	2000- »	2.74	725.2	20.2	2.43	6.51

Bei einer Variation der Schwefelsäure-Konzentration im Verhältnis 1 zu 40 bleibt also der Reaktionsverlauf ungeändert. Erst wenn die Konzentration der Schwefelsäure 2.5-n. übersteigt, was bei den drei letzten Versuchen der Fall ist, findet eine Änderung im Reaktionsverlauf statt. Bei dieser Konzentration aber bildet Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd bereits merkliche Mengen Carosche Säure. Diese gibt bekanntlich viel rascher Sauerstoff ab als Wasserstoffsuperoxyd. Der Überschuß an Sauerstoff über den berechneten Wert (5.00) in den drei letzten Versuchen rührt somit aller Wahrscheinlichkeit nach daher, daß die ohnehin unbeständige Carosche Säure sich in Gegenwart von Chromsalzen merklich zersetzt.

2. Zersetzung der Chromsäure bei einem Überschuß an Chromsäure und steigender Schwefelsäure-Konzentration.

Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion, wie obige Versuche gezeigt haben, entsprechend der Gleichung:



Ein 10-facher Überschuß an Schwefelsäure z. B. gibt also an, daß die 10-fache der obiger Gleichung nach erforderlichen Menge Schwefelsäure mit Kaliumbichromat im Reaktionsgefäß gemischt wurde. Zu dieser Mischung tropfte dann langsam die Wasserstoffsuperoxydlösung genau bekannter Konzentration hinzu. Der Überschuß an Kaliumbichromat betrug bei allen Versuchen das 12-fache. Die Anordnung der folgenden Tabelle ist die gleiche wie die der früheren.

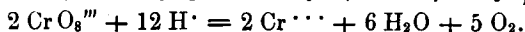
Zersetzung der Chromsäure bei einem Überschuß an Chromsäure und steigender Schwefelsäure-Konzentration.

H ₂ O ₂ ccm	0.1436-n. KMnO ₄ ccm	1.0-n. K ₂ Cr ₂ O ₇ ccm	H ₂ SO ₄ ccm	Überschuß an H ₂ SO ₄	Gef. O ₂ ccm	Bar. mm	Temp. °C	red. O ₂ ccm	1 Mol. H ₂ O ₂ entspricht Atomen O
10	17.05	30	5 1.0-n.	2-fach	31.50	725.9	21.2	27.99	2.04
10	16.80	30	7.5 1.0-n.	3- »	30.24	725.0	21.6	26.73	1.97
10	18.07	30	10 1.0-n.	4- »	32.50	720.2	18.4	28.85	1.98
10	16.45	30	10 2.0-n.	8- »	29.95	717.9	21.5	26.22	1.98
10	16.32	30	10 5.0-n.	20- »	28.28	715.6	20.5	24.77	1.89
10	16.45	30	10 10.0-n.	40- »	27.00	716.9	21.3	23.62	1.79
10	16.42	30	10 20.0-n.	80- »	26.95	718.2	21.6	23.60	1.79

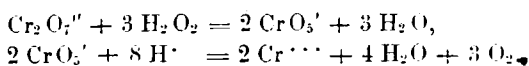
Aus diesen Versuchen folgt, daß der Reaktionsverlauf auch beim Überschuß von Chromsäure in weiten Grenzen von der Schwefelsäure-Konzentration unabhängig ist. Wieder wurde eine Änderung im Reaktionsverlauf beobachtet, wenn die Konzentration der Schwefelsäure 2.5-n. übersteigt. Wie oben erwähnt, bildet sich unter diesen Bedingungen Carosche Säure. Diese wirkt auf Chromsäure nicht merklich ein. Die tatsächlich in Reaktion tretende Menge Wasserstoffsuperoxyd ist also um die zur Bildung von Caroscher Säure verbrauchte geringer als in obiger Tabelle angegeben. Infolgedessen bleibt auch, wie aus den letzten zwei Versuchen ersichtlich, in diesem Falle die in Freiheit gesetzte Menge Sauerstoff hinter der theoretisch berechneten (2.00) erheblich zurück. Durch diese Versuche ist bewiesen, daß die Säure-Konzentration auf den Reaktionsverlauf der Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure-Reaktion keinen Einfluß ausübt.

Es bildet sich also, wenn Chromsäure in Wasserstoffsuperoxydlösung eintropft, gleichgültig, ob diese im 8—600-fachen Überschuß vorhanden ist, unabhängig von der Säure-Konzentration immer die sauerstoffreichste Überchromsäure (H₃CrO₈), und wenn umgekehrt Wasserstoffsuperoxydlösung in Chromsäure eintropft, unabhängig davon, ob der Überschuß der letzteren das 1—100-fache beträgt, und unabhängig von der Säurekonzentration die sauerstoffärmste Überchromsäure (HCrO₅). Beide Überchromsäuren sind in wäßriger Lösung unbeständig und zerfallen bald in Sauerstoff und Chromoxydsalz. Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure läßt sich also durch die folgenden Gleichungen darstellen:

1. Bei einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd:



2. Bei einem Überschuß von Chromsäure:



Im Anschluß hieran seien mir einige kritische Bemerkungen zu Spitalskys ausführlichen Publikationen »Zur Katalyse der Chromsäure und ihrer Salze«¹⁾ gestattet.

In seiner I. Mitteilung sagt Spitalsky²⁾: »Es hat sich nur eine Beobachtung von Riesenfeld nicht bestätigt, nämlich, daß schon bei der Einwirkung von Bichromat allein auf Wasserstoffsuperoxyd eine blaue Farbe entsteht.« Ich erinnere mich nicht, diese Behauptung aufgestellt zu haben, im Gegenteil heißt es in meiner zusammenfassenden Arbeit³⁾: »Läßt man Wasserstoffsuperoxyd auf eine Lösung von Bichromat oder ein Gemisch von Chromat und Bichromat einwirken, so beobachtet man eine Violettfärbung, die sich im Gegensatz zu der durch die freie Überchromsäure verursachten Blaufärbung durch Äther nicht ausschütteln läßt.«

Wenige Zeilen später schildert Spitalsky, daß er beim Zusammengießen von Chromat- und Bichromatlösung mit Wasserstoffsuperoxyd bei Betrachtung der Lösungen mit bloßem Auge (ohne Spektroskop) keinen Farbunterschied wahrnehmen konnte, und schließt daraus, »daß sowohl bei Bichromat wie bei Chromat und allen dazwischen liegenden Mischungen immer eine und dieselbe Überchromsäure als Zwischenprodukt entsteht.« Da ich bekanntlich nachgewiesen habe, daß Bichromate und Wasserstoffsuperoxyd bei ihrer katalytischen Einwirkung als Zwischenprodukte Salze der Säure H_3CrO_7 , Chromate und Wasserstoffsuperoxyd aber Salze der Säure H_3CrO_8 bilden, und es mir sogar gelungen ist, diese Zwischenprodukte in fester, krystallisierter Form zu fassen, so kann ich mich mit der Schlußweise Spitalskys nicht einverstanden erklären. —

Während, wie in der vorliegenden, auch in allen meinen früheren Abhandlungen über dieses Gebiet immer darauf hingewiesen wurde, daß Chromsäure und Chromate niemals durch Wasserstoffsuperoxyd direkt zu Chromoxydsalz reduziert werden, sondern daß sich stets zunächst Überchromsäure oder Perchromate bilden, und daß dann erst diese in saurer Lösung unter Sauerstoffentwicklung in Chromisalze übergehen, behauptet im Gegensatz hierzu Spitalsky⁴⁾, ohne diesen Widerspruch experimentell zu begründen: »Freie Chromsäure (ohne fremde Säuren) wird durch das überschüssige Wasserstoffsupe-

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. [1907] **53**, 184 und **56**, 72.

²⁾ I. c., 1. Mitteilung, S. 195.

³⁾ I. c., S. 32.

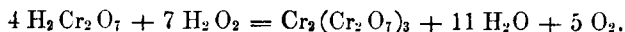
⁴⁾ I. c., 2. Mitteilung, S. 106.

oxyd zum Teil zu Chromion reduziert, der übrig bleibende Teil der Chromsäure zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd katalytisch.«

Wenn dieser recht unklar abgefaßte Satz die Möglichkeit offen lassen soll, daß durch die Reduktion von Chromat-Ionen direkt (und nicht nach vorheriger Oxydation zu Perchromat-Ionen) Chromi-Ionen entstehen, so wären damit meine Arbeiten umgestoßen, die auf der Voraussetzung beruhen, daß eine derartige Reaktion nicht stattfindet. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Voraussetzung wurde von mir dadurch geführt, daß gezeigt werden konnte, daß bei einem Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung alle Chromsäure zu Chromisalz reduziert wird und die Sauerstoffmenge — unabhängig von der Konzentration und der Menge der im Überschuß befindlichen Molekülgattung — stets den nach Formel 1. berechneten Wert hat. Ferner wurde auch gefunden, daß bei einem Überschuß an Chromsäure die gebildete Chromisalzmenge und die Menge des entwickelten Sauerstoffs — unabhängig von der Konzentration und der Menge der im Überschuß befindlichen Molekülgattungen — stets der nach Formel 2. berechneten gleich ist. Der Reaktionsverlauf ist also, abgesehen von den bei der Bildung der Überchromsäure und bei ihrer Zersetzung auftretenden unbeständigen Zwischenreaktionsstufen durch meine Arbeiten vollkommen aufgeklärt.

Und auch die Spitalskyschen Versuche sind, was diesem entgegen zu sein scheint, ein neuer Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung.

Bei Abwesenheit fremder Säuren lassen sich die beiden oben unter 1. gegebenen Gleichungen, wenn man an Stelle der Ionen die nicht dissoziierten Moleküle schreibt, folgendermaßen in eine Gleichung zusammenfassen:



Es werden also bei einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd unabhängig von der Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds und der Chromsäure stets von 8 Molekülen 2 oder 25 % der vorhandenen Chromsäure zu Chromisalz reduziert. Spitalsky fand: »Der nach Ablauf der Reaktion reduzierte Teil der Chromsäure (ca. 28 %) ist unabhängig von der angewandten Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds und nahezu unabhängig von der Konzentration der Chromsäure.«

Spitalsky hat also den Reaktionsverlauf falsch gedeutet. Das bei der Reaktion entstehende Chromisalz rührt von der Zersetzung der durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Chromsäure gebildeten Überchromsäure her. Bei der Zersetzung der Überchromsäure werden H^+ verbraucht, und zwar nach Gleichung 1. 4H^+ für

1 Cr. Dadurch wird die freie Chromsäure verbraucht, und die Lösung enthält nur noch Bichromat. Bichromat aber zersetzt, wie in meiner früheren Abhandlung gezeigt wurde¹⁾, Wasserstoffsuperoxyd katalytisch, indem es mit diesem die blauen Perchromate bildet, die unter Sauerstoffentwicklung immer wieder in Chromat übergehen. Die von Spitalsky untersuchte Reaktion besteht also nicht aus den beiden Teilen: Reduktion der Chromat-Ionen zu Chromi-Ionen und katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure, sondern ist in folgender Weise zu erklären: erstens Bildung von Überchromsäure aus Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd und Zerfall der Überchromsäure in Chromisalz und Sauerstoff, wobei der Rest der freien Säure neutralisiert wird, und zweitens Bildung von blauem Perchromat aus Bichromat und Wasserstoffsuperoxyd und Zerfall des Perchromats in Bichromat und Sauerstoff. —

Die Bildung und der Zerfall der Überchromsäure erfolgt etwa gleichzeitig. Da jede der beiden Reaktionen wiederum in eine Anzahl Teilreaktionen zerfällt, so ist ohne weiteres nicht zu entscheiden, welche Reaktionsgeschwindigkeit in diesem sehr komplizierten System Spitalsky, der lediglich die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung bestimmt, eigentlich gemessen hat. In Fällen, in denen die so ermittelte Reaktion erster Ordnung ist, liegt sogar die Möglichkeit vor, daß überhaupt keine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde, sondern nur ein Diffusionsvorgang, da eine Lösung, aus der sich Sauerstoff entwickelt, bekanntlich ein inhomogenes, zweiphasiges System darstellt.²⁾ Bei der Einwirkung von Dichromat auf Wasserstoffsuperoxyd z. B. fand Spitalsky³⁾ diesen vielleicht nur durch einen Diffusionsvorgang hervorgerufenen monomolekularen Reaktionsverlauf. Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoffsuperoxyd aber zeigte die Geschwindigkeitskurve gegen Ende der Reaktion erst ein Minimum und bald darauf ein Maximum. Da dieses Resultat nach meinen Untersuchungen vorauszusehen war, Spitalsky aber in seiner zweiten Mitteilung jeden Vergleich seiner Ergebnisse mit den bisher bekannten Tatsachen vermeidet, so soll darauf kurz eingegangen werden.

Bei der von Spitalsky⁴⁾ untersuchten Reaktion bildet sich, wie ich nachgewiesen habe, zunächst die relativ beständige Überchromsäure H_3CrO_8 . Im Verlaufe dieser Reaktion wird, wie oben auseinandergesetzt wurde, ein Teil der freien Chromsäure neutralisiert, und es entstehen schließlich die Salze der Überchromsäure H_3CrO_7 , die

¹⁾ Berichte d. Naturforsch. Ges. zu Freiburg i/Br. [1906] 17, 1.

²⁾ Nernst, Ztschr. für phys. Chem. 47, 52 [1904].

³⁾ l. c., 1. Mitteilung, S. 186.

⁴⁾ l. c., 2. Mitteilung, S. 89.

blauen Perchromate, die außerordentlich zersetzlich sind. Es nimmt daher die Geschwindigkeit, mit der sich der Sauerstoff aus der Lösung entwickelt, zunächst, während allein die erste Reaktion erfolgt, langsam ab und steigt dann, während die zweite Reaktion einsetzt, von neuem an, um nach Verbrauch der Reaktionsprodukte wieder herabzusinken. Dadurch entsteht das beobachtete Minimum und Maximum. Freilich reicht diese Erklärung nicht aus, um quantitativ den Reaktionsverlauf vorherzusehen. Dazu sind die untersuchten Erscheinungen, in denen ein Diffusionsvorgang neben einer außerordentlich großen Anzahl verschiedener Einzelreaktionen, die experimentell nicht getrennt werden können, gleichzeitig verläuft, viel zu kompliziert. Es zeigt daher ein Verkennen der Erscheinungen, wenn der Verfasser sich wundert, »wie mannigfaltig der Reaktionsverlauf in einem scheinbar so einfachen Reaktionssysteme sein kann«¹⁾.

Am Schluß seiner Arbeit²⁾ sagt Spitalsky, indem er wiederum meine Untersuchungen nicht berücksichtigt: »Es ist bis jetzt auch nicht entschieden worden, welche von den Überchromsäuren als Zwischenprodukt bei der Katalyse mit freier Chromsäure ebenso wie mit ihren Salzen entsteht Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß in Gegenwart von H^+ -Ionen und verschiedenen Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen sich verschiedene, verschieden schnell zerfallende Überchromsäuren bilden; doch möchte ich von der Aufstellung solcher vor der Hand rein spekulativen Hypothesen bis zur Auffindung weiterer experimenteller Anhaltspunkte absehen.« Er erweckt damit den Eindruck, als ob seine rein reaktionskinetische Untersuchungsmethode wissenschaftlich exakter ist als die von mir angewandte chemische. Bei fehlerfreier Anwendung werden wohl beide Methoden richtige Resultate liefern nur mit dem Unterschied, daß die eine eine formale Beschreibung des Reaktionsverlaufs, die andere einen Einblick in die chemischen Eigenschaften der reagierenden Stoffe gewährt. Spitalsky aber hat aus seinen Geschwindigkeitsmessungen falsche Schlüsse gezogen, weil er die bekannte Tatsache außer Acht gelassen hat, daß bei der Reduktion von Chromat zu Chromisalz Säure verbraucht wird, und daß sich hierdurch das Reaktionssystem während des Fortganges der Reaktion ändert.

¹⁾ I. c., 2. Mitteilung, S. 98.

²⁾ I. c., 2. Mitteilung, S. 100.