

Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze.

Von

EUGEN SPITALSKY.

Erste Mitteilung.

Mit 1 Figur im Text.

Die besonderen Eigenschaften und die große Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffsperoxyds machen es zu einer der mannigfaltigst wirkenden Verbindungen, zumal in bezug auf die Reaktionen mit Stoffen, welche, wie z. B. das Chrom, in mehreren Oxydationsstufen auftreten können. Die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Chromverbindungen und hauptsächlich auf die Chromate unter Bildung der sogenannten Überchromsäure ist schon sehr lange bekannt,¹ die Mannigfaltigkeit der Reaktion und der Reaktionsprodukte aber ist erst später der Gegenstand systematischer Untersuchungen von BERTHELOT, BAUMANN, BACH u. a. geworden. WIEDE war es zuerst gelungen, einige sauerstoffreichere Chromverbindungen zu isolieren. Neulich hat E. RIESENFELD² diese Reaktion einer sehr eingehenden schönen Untersuchung unterworfen, und sowohl verschiedene Überchromsäuren in Form ihrer Alkalisalze in reinkrystallinischem Zustande dargestellt, als auch ihr gegenseitiges Verhalten und ihre Bildungs- und Zersetzungsbedingungen festgelegt.

Die von RIESENFELD dargestellten Verbindungen waren folgende: die roten Perchromate³ als Salze der Säure H_3CrO_8 , „die blauen Perchromate“ als Salze der Säure H_3CrO_7 , das Pyridinsalz der Säure

¹ Nachweis der Chromsäure in der qualitativen Analyse.

² Zur Kenntnis der Überchromsäuren und ihrer Salze. Habilitationsschrift, Freiburg 1906. Dasselbe: Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/Br. Bd. 17. Die einzelnen Mitteilungen: *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 1885, 3380. 3578. 4068.

In der Habilitationsschrift siehe auch die Literaturzusammenstellung. (Historische Einleitung.)

HCrO_5 und das Triamin, $\text{CrO}_4(\text{NH}_3)_3$, entsprechend dem Anhydrid CrO_4 . Die ersten drei Säuren bilden sich vorzugsweise, und ob die eine oder andere von ihnen entsteht, hängt bei gegebener Temperatur von der H-Ionkonzentration der angewandten Lösungen und den Mengenverhältnissen zwischen Chromaten und Wasserstoffsuperoxyd ab. Von denselben Bedingungen wird auch der Zerfall der unbeständigen Salze bzw. Säuren in die Verbindungen des sechswertigen bzw. dreiwertigen Chroms bestimmt. In neutralen und schwach alkalischen Lösungen entstehen die roten Salze der Überchromsäure H_3CrO_8 , welche unter Freiwerden von $3\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff pro 1 Atom Chrom in die Chromate zurückzerfallen. In schwach sauren Lösungen (Bichromat) soll sich die Säure H_3CrO_7 (der blauen Perchromate) bilden und unter Entwicklung von $2\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff pro 1 Atom Chrom wieder zu Bichromat zerfallen, bei einem Überschusse aber an H-Ion 4 Atome Sauerstoff pro 1 Atom Chrom abgeben und in die entsprechende Chromiverbindung übergehen. In stark sauren Lösungen soll wieder bei einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd die freie Säure H_3CrO_8 entstehen und unter Abgabe von 5 Atomen O pro 1 Atom Cr zu Chromiion reduziert werden, in einem Überschusse von Chromsäure dagegen die sauerstoffärmste Säure HCrO_5 sich bilden, welche bei der Reduktion zu Chromiion nur 3 Atome Sauerstoff frei macht. In mittleren Mengenverhältnissen bildet sich nach RIESENFELD wahrscheinlich ein Gemisch von verschiedenen Überchromsäuren, was der Schwierigkeit entspricht, die oben angeführten Zahlen der bei der Zersetzung der einzelnen Überchromsäuren freiwerdenden Sauerstoffatome (pro 1 Atom Cr) experimentell genau zu erhalten.

In den Fällen, wo die bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Chromate entstehenden Überchromsäuren wegen ihrer Unbeständigkeit wieder zu Chromaten zerfallen, wirken die letzteren als Katalysatoren, indem sie unter Umständen unbegrenzte Mengen von Hydroperoxyd zersetzen können, was schon von BERTHELOT beobachtet wurde.

Es war nicht ohne Interesse, diese Katalyse, besonders wegen der Mannigfaltigkeit der sich dabei abspielenden chemischen Prozesse, einer kinetischen Untersuchung zu unterwerfen, was ich auf Vorschlag von Herrn Professor BREDIG auch unternommen habe. Für die Anregung und freundliche Unterstützung spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Professor BREDIG meinen herzlichsten Dank aus.

Untersuchungsmethode.

Die Untersuchung geschah in der Weise, dafs man einen Überschuß von Wasserstoffsperoxyd (20—30 ccm einer 0.1—0.3-molaren Lösung) mit Hilfe einer Fallvorrichtung mit 1—2 ccm einer mehr oder weniger verdünnten Lösung des Katalysators zusammenbrachte und die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung maß. Sowohl die Fallvorrichtung, wie auch der Apparat für die Gasvolummessung sind von BREDIG und WALTON¹ beschrieben worden. Alles Methodische, wie z. B. der Einfluß der Schüttelgeschwindigkeit, wurde zuerst nachgeprüft, wobei sich die Methode wieder als gut anwendbar gezeigt hat.

Betreffs der Einzelheiten der Ausführung verweise ich auf die oben erwähnte Arbeit. Alle Versuche wurden im Thermostaten bei $25^{\circ} \pm 0.02$ gemacht.

Versuche mit Kaliumbichromat.

Der erwartete Unterschied in der Wirkung verschieden zusammengesetzter Chromatlösungen wurde in der Tat beobachtet. Die einfachste und größte Wirkung haben im allgemeinen die Lösungen von Kaliumbichromat gezeigt. Bei allen meßbaren Verdünnungen geben diese Lösungen eine Reaktion erster Ordnung mit einem kleinen Abfall der Geschwindigkeitskonstante, wie die nachstehenden Beispiele zeigen mögen.

Bedeutung der Bezeichnungen:

$C_{H_2O_2}$ = Konzentration des Wasserstoffsperoxyds in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches;

$C_{K_2Cr_2O_7}$ = dieselbe für Kaliumbichromat;

v = das bei der Versuchstemperatur und dem Ablesedruck, dem angewandten H_2O_2 entsprechende, durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmte Endvolum des Sauerstoffs (gemäß der Zersetzung $H_2O_2 = H_2O + O$);

x = das direkt abgelesene, in bezug auf Druck und Temperaturänderungen korrigierte Volum des jeweils im Zeitmomente t entwickelten Sauerstoffgases;

$a = v - x_0$ = die anfängliche Menge des Wasserstoffsperoxyds im zur Rechnung benutzten Anfangsmomente t_0 , ausgedrückt in Kubikzentimetern Sauerstoff;

k = Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 185. *Zeit. Elektroch.* 9, 114. Siehe auch W. FRAENKEL, Zur chemischen Kinetik des Diazoessigesters. Dissertation, Heidelberg 1906.

Parallelsuch					
163			163 a		
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.000120$					
$C_{H_2O_2} = 0.182$ ($v = 48.84$)					
t	$\alpha = 46.56$		t	$\alpha = 45.94$	
	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$		$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
10	45.7	17.2	10	44.2	16.6
20	42.8	18.0	20	42.5	16.8
42	39.3	17.6	42	39.0	16.9
60	36.6	17.5	61	36.2	17.0
90	32.4	17.4	90	32.3	17.0
120	28.8	17.5	120	28.7	17.1
185	22.3	17.2	187	22.0	17.1
227	18.9	17.2	227	18.9	17.0

Parallelversuche					
175			175 a		
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.000480$					
$C_{H_2O_2} = 0.176$ ($v = 47.4$ ccm)					
t	$\alpha = 40.35$		t	$\alpha = 36.2$	
	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$		$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
8	35.7	65.7	8	32.0	67.4
16	31.7	65.7	17	27.9	66.9
26	27.3	65.4	27	23.9	66.6
36	23.5	65.2	37	20.6	66.3
46	20.4	64.6	47	17.8	65.4
61	16.6	63.5	62	14.5	64.2
76	13.5	62.4	74	12.3	63.4

Parallelversuche					
159			159 a		
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00198$					
$C_{H_2O_2} = 0.176$ ($v = 47.5$ ccm)					
	$\alpha = 32.8$		t	$\alpha = 32.8$	
	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$		$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
7	22.3	239	7	22.2	242
10	19.05	236	10	18.6	235
13	15.9	230	14	15.2	230
17	13.0	230	18	12.55	226
21	10.7	226	22	10.4	222
26	8.5	222	27	8.30	217
33	6.25	215	34	6.10	212
43	4.15	206	44	4.08	203

Man sieht, daß die Konstanz der Geschwindigkeitskonstante um so besser ist, je verdünnter die Bichromatlösung war; aber auch dort, wo jene einen Gang zeigt, ist er verhältnismäßig unbedeutend.¹ Dagegen weist die Konstante, ausgerechnet nach der Formel zweiter Ordnung, ein starkes Ansteigen auf. Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante deutet darauf hin, daß hier eine Nebenreaktion stattfindet, wobei der Katalysator zersetzt wird. Diese Nebenreaktion könnte eventuell die Reduktion des Bichromats zu Chromiion unter Mitwirkung überschüssigen H⁺-Ions sein. Jedenfalls ist diese Reduktion während des Versuches so unbedeutend, daß sie erstens kaum analytisch nachweisbar war (Tabelle 1)², zweitens, daß sich

Tabelle 1.

Substanz und Konzentration in Mol. pro Liter des Reaktionsgemisches.	ccm Thio-sulfat auf diese Menge	ccm Thiosulfatnach d. Reakt. mit 20 ccm H ₂ O ₂ (0.583 mol.)	Reduz. Menge in %
CrO ₃ — 0.0102	66.45	46.75	29.5
K ₂ Cr ₂ O ₇ — 0.0125	34.0	33.8	0.6
Ein Gemisch aus CrO ₃ 0.0051 und K ₂ CrO ₄ 0.0047.	} 63.83	63.25	0.05
Ein Gemisch aus CrO ₃ 0.0051 und K ₂ CrO ₄ 0.0453.			
	} 44.4	44.5	0.0

Versuch 100.

$$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0006093$$

$$C_{H_2O_2} = 0.421 \quad (v = 159.6 \text{ ccm})$$

$$a = 126.6$$

<i>t</i>	<i>a - x</i>	0.4343 <i>k</i> · 10 ⁴
6	114.3	73.7
11	104.3	76.4
19	90.5	76.7
27 ¹ / ₂	77.4	77.7
36	65.7	79.0
52	48.9	79.4
74	32.6	79.6
95	22.9	78.2
118	16.2	75.7
129	13.7	74.9

} Mittel: 77

¹ Wegen dieses geringen Ganges der Konstanten werde ich im folgenden zum Vergleiche stets nur die Mittelwerte der während der ersten Hälfte (50 % Umsatz) der Reaktion erhaltenen Konstanten heranziehen.

² Siehe auch: BACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 872.

eine nur entsprechend der Verdünnung kleinere Geschwindigkeitskonstante ergab, wenn man zu dem Reaktionsgemisch, nachdem die ganze vorhandene Menge Wasserstoffsperoxyd zersetzt war, eine neue kleine Portion konzentrierter H_2O_2 -Lösung zusetzte, um zu prüfen, ob der Katalysator seine Wirksamkeit durch die Reaktion vermindert hatte.

Zu dem Reaktionsgemisch im Versuch 100 (S. 188) wurden nach Beendigung der Reaktion 2 ccm konzentrierter H_2O_2 zugesetzt, so daß die $C_{K_2Cr_2O_7}$ und $C_{H_2O_2}$ die im nachstehenden Versuch 103 angegebenen Werte angenommen haben.

Versuch 103.

$$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.000574 \text{ (aus dem Versuche 100)}$$

$$C_{H_2O_2} = 0.075 \text{ (} v = 29.7 \text{)}$$

$$a = 22.5$$

t	$a - x$	$0.4343 k \cdot 10^4$
3	21.4	73.3
11	18.7	73.3
18	16.7	72.1
26	14.8	70.3
36	12.7	69.1
46	10.9	68.5

Mittel: 71

Der Mittelwert der Konstante k im Versuch 103, genommen bis zu 50 % Umsatz, verhält sich zu derselben Größe im Versuch 100 wie die entsprechenden Konzentrationen C des vorhandenen Katalysators $K_2Cr_2O_7$, also:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{71}{77} = 0.92; \quad C_1 = \frac{574}{609} = 0.94.$$

Die Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds übt einen bemerkenswerten aber verhältnismäßig kleinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus, aber nur auf den Gang der Konstanten und nicht auf ihre Größe, so daß die Annahme einer Reaktion erster Ordnung auch auf diese Weise bestätigt wird (Versuche 100 (S. 188), 30 und 94 (S. 190).

Bei der Beurteilung der Übereinstimmung der Konstanten in Parallelversuchen muß in Betracht gezogen werden, daß es eben bei dieser Reaktion von großem Einflusse ist, wie das Fallröhrchen mit der Katalysatorlösung in die Wasserstoffsperoxydlösung fällt,

Versuch 30			Versuch 94		
$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0006093$			$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0006093$		
$C_{H_2O_2} = 0.117$ ($v = 43.8$ ccm)			$C_{H_2O_2} = 0.537$ ($v = 206.5$ ccm)		
$a = 33.3$			$a = 180.8$		
t	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$	t	$a - x$	$0.4343 \cdot k \cdot 10^4$
10	27.8	78.4	12	149.3	69.3
20	23.4	76.6	18	134.8	70.9
30	19.8	75.2	25	119.0	72.7
40	16.7	74.9	36	96.4	75.9
60	12.5	70.9	48	76.7	77.6
70	10.8	69.9	63	56.9	79.7
			79	41.3	81.1

und wie schnell die Flüssigkeiten durchgemischt werden, damit kein lokaler Überschuss an Chromat um das Röhrchen herum vorhanden ist. Besondere Versuche haben gezeigt, daß dieser Einfluß innerhalb der übrigen Versuchsfehler bleibt, wenn das kräftige Schütteln (250—300 Touren pro Minute) nicht später als 5—10 Sekunden nach dem Einfallen des Röhrchens erfolgt.

Jedenfalls sind die Konstanten übereinstimmend genug, um für die betreffende Konzentration des Katalysators quantitativ charakteristisch zu sein; obwohl ich nicht wenige vergebliche Versuche habe machen müssen, bevor ich mich überzeugt hatte, daß die Abweichungen in der Natur der Reaktion liegen und nicht etwa durch methodische Fehler verursacht sind.

Es wurde zuerst untersucht, wie sich die Geschwindigkeitskonstante mit der Konzentration des Bichromats ändert. Die Tabelle 2 enthält die Resultate. Die Geschwindigkeitskonstanten $0.4343 \cdot k \cdot 10^4$ sind die Mittelwerte aus den beobachteten bis zu 50—80 % Umsatz.

(S. Tabelle 2, S. 191.)

Während $C_{K_2Cr_2O_7}$ von 0.0000300 Mol. pro Liter bis 0.00908, d. h. auf das 300fache gesteigert wurde, änderte sich der Quotient $\frac{0.4343 \cdot k \cdot 10^4}{C_{K_2Cr_2O_7}}$ von 15 bis 9.

Eine allmähliche Abweichung von der Proportionalität ist also vorhanden und zwar in dem Sinne, daß die verdünnteren Bichromatlösungen verhältnismäßig wirksamer sind als die konzentrierteren. Das kann seine Ursache darin haben, daß die verdünnteren Lösungen vollständiger elektrolytisch dissoziiert sind, oder daß das Verhältnis zwischen den eventuell im Gleichgewichte befindlichen Molekeln

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	Anfangskonzentration des H_2O_2 , CH_3O_2 Mol. pro Liter	Konzentration des $K_2Cr_2O_7$ $C_{K_2Cr_2O_7}$ Mol. pro Liter	0.4343 $k \cdot 10^4$	Mittelwerte von 0.4343 $k \cdot 10^4$	0.4343 $k \cdot 10^4$ $C_{K_2Cr_2O_7}$
180	0.178	0.0000300	4.25	4.5	15.0
180a	0.178	0.0000300	4.67		
179	0.178	0.0000600	8.5	8.6	14.3
179	0.178	0.0000600	8.6		
163	0.182	0.000120	17.4	17.2	14.3
163a	0.182	0.000120	17.0		
164	0.182	0.000240	32.8	33.7	14.0
164a	0.182	0.000240	34.5		
175	0.176	0.000480	64.7	65.3	13.6
175a	0.176	0.000480	65.9		
58	0.118	0.000783	101.0	100	12.8
59	0.118	0.000783	98.2		
64	0.116	0.000783	100		
176	0.176	0.000960	122.0	123	12.8
176a	0.176	0.000960	123.9		
159	0.176	0.00192	231	231	12.0
159a	0.176	0.00192	229		
160	0.176	0.00192	234		
154	0.174	0.00384	404	394	10.3
145	0.174	0.00384	383		
145a	0.174	0.00384	394		
161	0.180	0.00454	493	480	10.6
161a	0.180	0.00454	466		
162	0.180	0.00908	851	829	9.1
162a	0.180	0.00908	807		

CrO_3 , CrO_4^{2-} , CrO_7^{2-} mit der Verdünnung zugunsten der stärker katalytisch wirkenden verschoben wird, oder dafs die verdünnteren Kaliumbichromatlösungen relativ mehr H^+ -Ion enthalten als die konzentrierteren, oder endlich darin, dafs der bis zu Chromion reduzierte wenn auch kleine Teil des Katalysators bei konzentrierteren Lösungen gröfser wird, als bei verdünnteren, was übrigens damit im Einklang zu stehen scheint, dafs der prozentige Abfall der Konstante pro Zeiteinheit in ersteren gröfser als in letzteren ist (Versuche 163, 175 und 159, Seite 187), d. h. bei steigender $K_2Cr_2O_7$ -Konzentration die Geschwindigkeit dieser den Katalysator vernichtenden Reduktion gröfser wird. Umgekehrt ist es aber, wenn

man den Abfall der Konstante pro H_2O_2 -Umsatz bei verschiedenen $C_{K_2Cr_2O_7}$ vergleicht. Pro 60—70 % Umsatz geht nämlich der Abfall der Konstante auch in verdünnteren Lösungen über 10—15 % nicht hinaus, in konzentrierteren schwankt er zwischen 3 und 8 %. Jedenfalls geht aus der Tabelle 2 hervor, daß in nicht zu weiten Intervallen die Geschwindigkeitskonstante nahezu proportional der Konzentration des Bichromations ist, wenn man das Kaliumbichromat als solches in verdünnten wässerigen Lösungen vorhanden annimmt.¹

Versuche mit Kaliummonochromat.

Wie nach Angaben von IHLE zu erwarten war, tritt eine verdünnte Lösung von Kaliummonochromat in keine Reaktionswirkung mit Wasserstoffsuperoxyd ein.² Ein Gemisch von $C_{H_2O_2} = 0.117$ Mol. pro Liter ($v = 31.1$ ccm O_2) und $C_{K_2CrO_4} = 0.00176$ Mol. gab keine Gasentwicklung. Nach zweistündigem Schütteln hatten sich in der Bürette nur 1.8 ccm O_2 angesammelt. Bei $C_{K_2CrO_4} = 0.003132$ wird diese Reaktion eben erst meßbar. Nimmt man immer konzentriertere Lösungen von K_2CrO_4 , dann steigt allmählich die Geschwindigkeitskonstante (indem sie wie beim Bichromat erster Ordnung bleibt), aber nicht proportional der Konzentration des K_2CrO_4 . Sie ist auch in allen Monochromatlösungen viel kleiner, als in einer an Chrom gleichreichen Bichromatlösung, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

$C_{H_2O_2}$	$C_{K_2CrO_4}$	0.4343 $k \cdot 10^4$	0.4343 $k \cdot 10^4$ in einer an Chrom gleich reichen Bichromatlösung
0.117	0.001764	0	110
0.127	0.003132	6.7	180
0.117	0.02205	14.4	} Die Reaktion geht unmeßbar schnell
0.122	0.0313	15.9	
0.117	0.05105	23.5	
0.122	0.0674	29.4	
0.127	0.1020	46.0	

¹ Vergl. dagegen: ABEGG und COX, *Zeitschr. phys. Chem.* **48**, 725. Darüber weiter unten.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 120. Die Oxydationspotentiale dieser Lösungen sind nahezu gleich.

Versuche mit Gemischen aus Bi- und Monochromat.

Es ist bis jetzt physikalisch-chemisch noch nicht genügend genau entschieden, wie sich die wässerigen Lösungen des Bichromats von denen des Monochromats unterscheiden, altbekannt ist jedoch, daß Kaliummonochromat schwach alkalisch reagiert. Andererseits hat RIESENFELD¹ beobachtet, daß die H⁺-Ionkonzentration bei der Darstellung der Überchromsäuren von großem Einflusse ist. Um diesen Verhältnissen eventuell näher zu kommen, habe ich auch die katalytische Wirkung der Gemische von Kaliummono- und -bichromat untersucht und zwar in der Weise, daß zu einer konstanten Bichromatlösung nach und nach Kaliummonochromat zugesetzt wurde und umgekehrt.

Tabelle 4 enthält die Versuche, bei welchen zu einer 0.000783 molaren K₂Cr₂O₇-Lösung verschiedene Mengen Monochromat kamen.

Tabelle 4.

$$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.000783$$

$$C_{H_2O_2} = 0.110-0.150$$

$C_{K_2Cr_2O_4}$	0.4343 $k \cdot 10^4$ Mittelwerte aus mehr. Parallelversuchen.
0	100
0.0000552	100
0.000104	100
0.000208	98
0.000313	92
0.000626	78
0.000783	73
0.001566	41.5
0.00313	39.5
0.01564	33.0
0.0313	31.0
0.0674	53.6

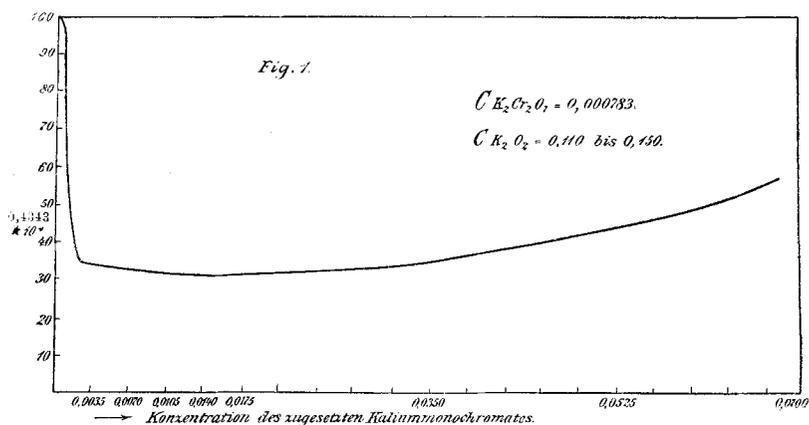
Während der Zusatz von 0.000052—0.000208 Mol. pro Liter Kaliummonochromat scheinbar keinen Einfluß auf die katalytische Wirkung des Bichromats ausübt, wird die Konstante bei weiteren Zusätzen bis 0.0313 Mol. pro Liter von 100 auf 30 erniedrigt und beim Zusatz von 0.0674 Mol. wieder erhöht. Fig. 1 veranschaulicht das Bild.

Fügt man zu einer konzentrierten Lösung des Kaliummonochromats Bichromat zu, dann wird die Konstante auf einmal erhöht, wobei sie jedoch weit unter derjenigen bleibt, welche man bei der zugesetzten Kaliumbichromatkonzentration allein erhalten würde. (Tabelle 5 und 6).

¹ l. c.

Besprechung der Resultate.

Aus allen diesen Versuchen können wir vorläufig schliessen, daß die Zusammensetzung der Chromate von großem Einflusse auf ihre katalytische Wirkung ist. Daß es hier nicht nur auf die jeweilige Konzentration des H⁺- bzw. OH⁻-Ions der untersuchten Lösungen allein ankommt, geht schon daraus hervor, daß der wirksame Stoff doch das Chrom ist und es liegt deswegen ebenso nahe, den Wirkungsunterschied verschiedener Lösungen auf die Verschiedenheit der darin vorhandenen Molekeln bzw. Ionen Cr₂O₇'',



CrO₄'', CrO₃ zurückzuführen. Zunächst wollen wir aber den Reaktionsverlauf im allgemeinen kurz besprechen: In Übereinstimmung mit RIESENFELDS Angaben wurde gefunden, daß die Lösungen von Chromaten beim Zusammenmischen mit überschüssigem Wasserstoff-superoxyd sich rot, oder richtiger, braunrot, in Gegenwart von freien

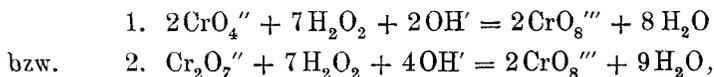
Tabelle 5.

Tabelle 6.

C _{K₂Cr₂O₇} = 0,02205 C _{H₂O₂} = 0,117—0,150			C _{K₂Cr₂O₇} = 0,05105 C _{H₂O₂} = 0,117—0,150		
C _{K₂Cr₂O₇}	0,4343 k · 10 ⁴	0,4343 k · 10 ⁴ für dieselbe C _{K₂Cr₂O₇} allein	C _{K₂Cr₂O₇}	0,4343 k · 10 ⁴	0,4343 k · 10 ⁴ für dieselbe C _{K₂Cr₂O₇}
0	14.4	—	0	23.5	—
0.000441	22.0	60	0.000441	44	60*
0.001102	37.0	140*	0.001102	56.7	140*
0.00221	66	266*	0.002205	98	266*
0.00441	117	466*			

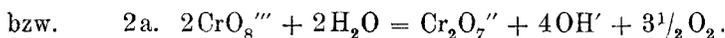
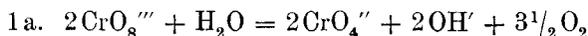
* Interpoliert aus der Tabelle 2.

Säuren dagegen blau färben. Es hat sich nur eine Beobachtung von RIESENFELD nicht bestätigt, nämlich, daß schon bei der Einwirkung von Bichromat allein auf H_2O_2 eine blaue Farbe entsteht, was für meine Resultate nicht ohne Bedeutung wäre, da man nach RIESENFELD annehmen muß, daß die sich in Gegenwart von Monochromat und Bichromat bildenden Überchromsäuren nicht miteinander identisch sind. Ich habe vielmehr bei allen oben angeführten Versuchen beobachtet, daß diese Farben, mit bloßem Auge beurteilt, absolut identisch sind, und daß die blaue Farbe, wie gesagt, nur in Gegenwart von freien Säuren entsteht. Dabei findet bei einem Überschufs an Säure fast vollständige Reduktion bis zum Chromisalz statt und die blaue Farbe geht sehr schnell und unmittelbar in die grüne über. Hat man dagegen so wenig überschüssige Säure, daß nur ein größerer oder kleinerer Teil des anwesenden Chromates reduziert wird, dann färbt sich die Lösung beim Zusammenmischen allerdings blau, jedoch bleibt die blaue Farbe nur einige Minuten (je nach den Konzentrationsverhältnissen) bestehen und geht in die für die katalytische Reaktion charakteristische braunrote über. Dieser Unterschied in unseren beiderseitigen Beobachtungen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß RIESENFELD mit sehr konzentrierten Lösungen operierte, wo die Katalyse ebenso schnell verläuft, wie die dabei stattfindende Nebenreduktion, so daß in dem Augenblicke, wo die blaue Reduktionsfarbe verschwindet, auch fast die ganze vorhandene Menge Wasserstoffsperoxyd katalytisch zersetzt worden ist. Am Anfang und während dieser sehr schnell verlaufenden Reaktion sieht man eine Mischfarbe von blau und braunrot, am Ende eine solche von rotgelb (Bichromat) und grün (Chromion).¹ Aus dem Gesagten folgt, daß sowohl bei Bichromat, wie bei Monochromat und allen dazwischen liegenden Mischungen immer eine und dieselbe Überchromsäure als Zwischenprodukt entsteht und zwar wahrscheinlich die in den RIESENFELDschen roten Perchromaten enthaltene Säure H_3CrO_8 resp. ihr Anion CrO_8''' nach den stöchiometrischen Gleichungen:

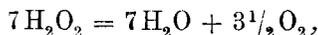


¹ Durch denselben großen Konzentrations- resp. Zustandsunterschied ist wahrscheinlich zu erklären, daß sich bei RIESENFELD in einem Gemische von Bichromat und Wasserstoffsperoxyd bei 0° die Krystalle von blauen Perchromaten bildeten.

welche dann unter Zurückbildung des Mono- bzw. Bichromats zerfällt.



Durch Addition der Gleichungen 1 und 1a, oder 2 und 2a erhält man:



als Bilanz der katalytischen Wirkung.

Es ist klar, daß die Reaktion tatsächlich nicht direkt nach diesen Schemata verläuft, weil sie ja erster Ordnung gefunden worden ist, höchstwahrscheinlich ist es dagegen, daß die Oxydation des Chromats bis zur Überchromsäure und der Zerfall der letzteren die Hauptstufen der Katalyse sind, deren jede für sich in mehreren schnell aufeinander folgenden Stufen verlaufen kann.

In einer der späteren Mitteilungen hoffe ich die theoretische Behandlung dieser Reaktion geben zu können. Alle bis jetzt gewonnenen Resultate sprechen aber dafür, daß von beiden Hauptstufen die erste — die Oxydation der Chromate bis zur Überchromsäure — meßbar langsam und die zweite — Zerfall der Überchromsäure — relativ sehr schnell verläuft, so daß die erste Stufe die für die Ordnung und totale Geschwindigkeit der Reaktion maßgebende Stufe ist. Was aber den speziellen Reaktionsmechanismus anbelangt, können wir nichts Bestimmtes sagen, solange wir die wirkliche Zusammensetzung der Chromate, d. h. ihren Dissoziations- und Gleichgewichtszustand nicht mit in Betracht ziehen.¹

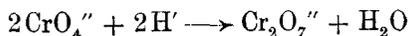
Darüber gibt es aber zwei sehr verschiedene Ansichten. Auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen der Chromate und freien Chromsäure² hat OSTWALD³ angenommen, daß die freie Chromsäure nicht die schwache Säure H_2CrO_4 , sondern die starke, in verdünnten Lösungen vollständig elektrolytisch in 3 Ionen $2\text{H}'$ und $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ dissoziierte Säure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist. Diesen Schluss hat er durch Ge-

¹ Bei der Berücksichtigung dieser Faktoren (hauptsächlich des letzteren) wird sich wahrscheinlich die Tatsache erklären lassen, daß die katalytische Wirkung des Kalimchromates auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff sich nichtproportional der Konzentration des zugesetzten Kaliummonochromates (bei konstanter Menge Essigsäure) erwies. SCHLOFF, *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 513.

² WALDEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **2**, 71.

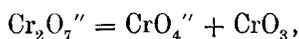
³ OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **2**, 78.

frierpunktmessung bestätigt. Die Tendenz der Bildung von CrO_7'' -Ion aus CrO_4'' -Ion nach der Gleichung



soll so groß sein, daß sie sogar die alkalische Reaktion des Kaliumchromats verursacht.

Zu einem ganz anderen Schlusse sind ABEGG und COX¹ gekommen auf Grund der Untersuchung der Lösungen, bei welchen das feste neutrale Quecksilberchromat im Gleichgewichte mit festem basischen ist. Nach diesen Forschern ist eben das Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ das unbeständigste in verdünnteren wässerigen Lösungen, so daß schon eine 0.01 molare Kaliumbichromatlösung zu 99% in die CrO_4'' -Ion und Chromsäureanhydrid CrO_3 , gemäß der Gleichung



zerfallen sein soll.

Wenn die eine oder andere Hypothese an und für sich die Oxydation der Chromate durch Wasserstoffsuperoxyd nicht vollständig erklären kann, wozu noch unter anderem die Kenntnis der Oxydationspotentiale dieser beiden Oxydationsmittel und ihrer Abhängigkeit von der H' - bzw. OH' -Ionkonzentration gehört, so haben doch meine Versuche deutlich gezeigt, daß diese Oxydation bzw. die katalytische Wirkung verschiedener Chromatlösungen eine Funktion ihrer Zusammensetzung ist, und es liegen wenigstens keine prinzipiellen Hindernisse vor, diese Funktion mehr oder weniger genau zu bestimmen. Dazu gehört aber in erster Linie genaue und sichere Kenntnis des Gleichgewichtszustandes dieser Lösungen. Man kann jedoch schon aus den von mir mitgeteilten Resultaten sehen, daß sie mit den ABEGG-Cox'schen Schlüssen nicht in Einklang zu bringen sind.

Die konzentrierteste von mir untersuchte Bichromatlösung war nämlich 0.00908 molar und müßte daher nach ABEGG und COX das Chrom wenigstens zu 99% als CrO_4'' -Ion neben der gleichen Anzahl CrO_3 -Molekeln enthalten. Nimmt man an, daß diese beiden Molekelgattungen katalytisch ungefähr gleich wirksam sind, dann hätten auch die Monochromatlösungen in denselben Verdünnungen nur etwas schwächer (wegen der Anwesenheit von OH' -Ion) wirken sollen, was auffallenderweise nicht der Fall ist. (Tabelle 3 S. 192). Ebenso sollte der Zusatz von Monochromat zu Bichro-

¹ ABEGG und COX, *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 725.

mat vielmehr beschleunigend als hemmend wirken. (Tabelle 4 S. 193). Es würde dann nur anzunehmen bleiben, daß eben das Chromsäureanhydrid so leicht oxydierbar ist, daß seine Konzentration die Hauptrolle spielt. Danach müßte eine in bezug auf Gesamtchrom mit der betreffenden Bichromatlösung gleichkonzentrierte Lösung des Chromsäureanhydrids, d. h. eine gleichmolare Chromsäurelösung dieselbe Wirkung haben. Die von mir ausgeführte¹ Untersuchung solcher Lösungen hat nun aber gezeigt, daß auch das absolut nicht der Fall ist.

Die OSTWALDSche Hypothese dagegen scheint zu meinen katalytischen Versuchen besser zu passen, wenn man annimmt, daß eben Bichromation das hauptsächlich wirksame ist, — nur dürfte sie noch nicht für bewiesen gelten, solange besonders die Resultate von ABEGG und COX daneben als richtig bestehen bleiben. Im Laufe dieser Untersuchung ist mir aber ein bedeutender prinzipieller Fehler in der letztgenannten Arbeit aufgefallen² und dadurch, wie auch durch das Bedürfnis einer vollständigeren Kenntnis der Zustandsverhältnisse der Chromsäure und ihrer Salze zwecks Aufklärung ihrer katalytischen Wirkung veranlaßt, habe ich die quantitative Untersuchung dieser Stoffe in wässrigen Lösungen unternommen, worüber ich nächstens berichten werde, um dann wieder auf die Wasserstoffsuperoxydkatalyse zurückzukommen, wobei ich mir die analoge Untersuchung anderer mit Chromaten verwandten Verbindungen, wie Molybdate, Wolframate und Vanadate z. B., vorbehalte.

Zusammenfassung.

Die in dieser ersten Mitteilung enthaltenen Resultate lassen sich folgendermaßen kurz zusammenfassen:

1. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter Einwirkung von verdünnten Chromatenlösungen ohne überschüssige Säure ist eine rein katalytische Reaktion.
2. Die Reaktion ist erster Ordnung.
3. Die katalytische Wirkung des Kaliumbichromates (die Geschwindigkeitskonstante) ist annähernd proportional seiner Kon-

¹ Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter Einwirkung freier Chromsäure hat einen so eigentümlichen Reaktionsverlauf gezeigt, daß ich darüber besonders berichten werde. Der experimentelle Teil ist im großen und ganzen schon abgeschlossen.

² Derselbe wird demnächst von diesen Autoren selbst berichtet werden.

zentration mit regelmässiger nicht grosser Abweichung von der Proportionalität zugunsten verdünnterer Lösungen.

4. Die katalytische Wirkung der Kaliummonochromatlösungen ist eine sehr viel schwächere, als die der Bichromatlösungen.

5. Die katalytische Wirkung der Gemische aus Kaliumbi- und monochromatlösungen ist eine kompliziertere Funktion der Zusammensetzung dieser Gemische.

6. Zur Aufklärung der katalytischen Wirkung der Chromate bedarf man in erster Linie der Kenntnis ihres Zustandes in wässrigen Lösungen.

7. Aus dem darüber Vorhandenen paßt die OSTWALDSche Annahme zu meinen Resultaten, mit den ABEGG-Coxschen Schlüssen sind sie dagegen nicht in Einklang zu bringen.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1907.
