

Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze.

II. Mitteilung.

Von

EUGEN SPITALSKY.

Mit 10 Figuren im Text.

Im folgenden soll ein höchst eigentümlicher Reaktionsverlauf beschrieben werden, welchen ich bei meinen Studien über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch freie Chromsäure beobachtet habe. Ein solcher oder ähnlicher Fall von isothermer Reaktionskinetik ist meines Wissens weder bis jetzt beobachtet worden, noch theoretisch vorausgesehen. Dieser Fall dürfte vielleicht nicht ohne Interesse sein, einerseits in Anbetracht der noch immer diskutierten Frage über die Analogie resp. den Unterschied zwischen gewöhnlichen chemischen Reaktionen (zumal in homogenen Systemen) und sogenannten Fermentreaktionen, andererseits hinsichtlich der Theorie der Zwischenstufen bei chemischen Vorgängen.

Mit der weiteren Ausarbeitung der zu beschreibenden Reaktion speziell auch ihrer Theorie und mit Aufsuchung analoger Fälle bin ich noch beschäftigt, jetzt möchte ich wegen Änderung meiner äußeren Umstände vorläufig nur das Tatsachenmaterial mitteilen, welches die Erscheinung selbst wiedergibt.

Die Anwesenheit von relativ erheblichen Mengen H⁺-Ion, wodurch sich die Dichromsäure von ihrem Neutralsalze, dem Dichromat unterscheidet,¹ ändert die Einwirkung auf das Wasserstoffsperoxyd ganz außerordentlich.

Unter Einwirkung des Kaliumdichromats ist die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds eine rein katalytische Reaktion mit einem

¹ Siehe: Über den Zustand der Chromsäure und der Chromate in wässriger Lösung. *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 265. Es seien hier einige Druckfehler der dortigen Abhandlung berichtigt: auf Seite 275 Anmerkung anstatt: *prakt. Chem.* lies: *phys. Chem.*; auf S. 275 Zeile 10 v. u. anstatt: molarerer lies: molarer; auf S. 277 Tabelle anstatt: $10^4 =$ lies: $10^4 \cdot k =$; auf S. 311 Anmerkung 1 anstatt: $\frac{0.456^3}{2}$ lies: 0.456^3 ; auf S. 314 Zeile 11 v. o. anstatt: ungefähr gleich lies: ungefähr.

monomolekularen Reaktionsverläufe.¹ Da die Chromsäure durch das Wasserstoffsperoxyd zum Teil zu Chromion reduziert wird, könnte man erwarten, daß die Einwirkung freier Chromsäure auf das Wasserstoffsperoxyd einerseits in der katalytischen Zersetzung desselben, andererseits in der nebenhergehenden Reduktion der Chromsäure selbst bestehen wird, so daß man hier eine Katalyse mit einer den Katalysator zerstörenden Nebenreaktion haben wird. Das sollte sich in einem Abfall der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung äußern. Es hat sich aber etwas ganz anderes gezeigt. Schon mit bloßem Auge kann man den Unterschied zwischen der in meiner ersten Mitteilung beschriebenen Dichromatkatalyse und der Wirkung freier Chromsäure sehen. Während dort beim Zusammenmischen der Lösungen sich das Reaktionsgemisch unmittelbar braunrot färbte, dann diese Farbe mit dem Fortschreiten der Reaktion nach und nach verschwand und in die rotgelbe des Dichromates überging, färbt sich hier die Wasserstoffsperoxydlösung bei Zugabe von wenig Chromsäure momentan blau, welche Farbe aber nach 1—2 Minuten verschwindet, um der für die katalytische Reaktion charakteristischen braunroten Platz zu machen, dieselbe bleibt lange Zeit bestehen, selbst ihre Intensität nimmt dabei kaum ab², und dann wird beinahe plötzlich die Flüssigkeit zuerst dunkler und unmittelbar darauf hellrotgelb, wie eine gewöhnliche Chromsäurelösung. Parallel mit allen diesen Farbenänderungen entwickelt sich Sauerstoff und in dem Momente, wo die Lösung wieder hellrotgelb wird, hört die Sauerstoffentwicklung auf.

Man kann diese Erscheinung zu einem schönen Demonstrationsversuche für eine Katalyse mit direkt sichtbaren Zwischenprodukten und insbesondere für den merkwürdigen eben geschilderten Reaktionsverlauf machen, wenn man etwas mehr Chromsäure (etwa 5 ccm einer 0.01 molaren Lösung) auf konzentriertes Wasserstoffsperoxyd (etwa 20 ccm einer 20—30 % Lösung) einwirken läßt und die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit auf 50—60° erwärmt, bis die Reaktion sehr energisch wird. Dabei fängt die braunrote Flüssigkeit an zu kochen und der Sauerstoff strömt mit Wasserdampf zusammen

¹ Erste Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 184. In dieser Abhandlung sind die Formeln $K_2Cr_2O_4$ in den Tabellen 4, 5 und 6 als K_2CrO_4 zu lesen. In Fig. 1 lies dort H_2O_2 statt K_2O_2 .

² Die zum Teil schon ausgeführte quantitative kolorimetrische Untersuchung der Konzentration des Zwischenproduktes im Laufe der Reaktion wird, besonders auch an anderen Beispielen, fortgesetzt.

aus dem kleinen Kölbchen heraus; durch die weitere Selbsterhitzung wird die Reaktion immer stürmischer, die Sauerstoff- und Dampfentwicklung immer heftiger und plötzlich mit einem Schlage hört das Kochen und die Gasentwicklung absolut auf und die Flüssigkeit wird gleichzeitig ebenso plötzlich wieder hellrotgelb. Setzt man jetzt zu einer Probe dieser die Chromsäure enthaltenden Flüssigkeit Schwefelsäure zu, dann zeigt sich keine Blaufärbung mehr, das Wasserstoffsperoxyd ist also vollständig zersetzt. Gibt man aber zu der hellrotgelb gewordenen Lösung frisches, konzentriertes Superoxyd, dann färbt sich die Flüssigkeit wieder von neuem rotbraun (ohne sich zuerst blau zu färben) und die Reaktion geht wieder wie vorher. Das Interessanteste zeigt sich aber erst bei genaueren kinetischen Messungen: Sie wurden von mir genau so, wie mit den Chromaten¹ ausgeführt, d. h. es wurde die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung bei konstanter Temperatur $25^{\circ} \pm 0.02$ gemessen.

Analog der Beobachtung, daß die rotbraune Farbe der Lösung während der fortschreitenden Reaktion kaum schwächer wird, hat sich nun gezeigt, daß sich die Geschwindigkeit der Gasentwicklung bei einem Überschusse an Superoxyd bis gegen Ende der Reaktion sehr wenig ändert, dann aber nach 1 bis 2 Stunden, wenn etwa 90 % des Superoxyds schon zersetzt sind, beinahe plötzlich auf das zwei- bis dreifache steigt und dann ebenso schnell wieder fällt, um nach 5—10 Minuten gleich Null zu werden. Die Lösung enthält dann kein Superoxyd mehr, was schon daraus zu sehen ist, daß sich das der angewandten Superoxydmenge entsprechende Sauerstoffvolum entwickelt hat, welches auch nach 2 Tagen keine Zunahme mehr zeigt.

Von einer Reaktion mit irgendwelcher einfachen kinetischen Ordnung kann hier natürlich keine Rede sein. Um diese merkwürdige Reaktion näher zu untersuchen, habe ich mich daher vorläufig der graphischen Darstellung bedienen müssen, indem ich entweder die entwickelte Sauerstoffmenge resp. den prozentischen Umsatz als Funktion der Zeit, oder aber die in kleinen Intervallen gemessene mittlere Reaktionsgeschwindigkeit (die pro Zeiteinheit entwickelte Gasmenge resp. zersetzte Wasserstoffsperoxydmenge) als Funktion der in der Lösung noch vorhandenen Superoxydkonzentration aufzeichnete. Um alle Versuche miteinander leicht vergleichbar zu

¹ *Z. anorg. Chem.* 53, 184.

machen, habe ich die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die pro Zeiteinheit zersetzte Superoxydmenge ebenso wie seine jeweils noch vorhandene Konzentration in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches ausgedrückt, während tatsächlich je 20—32 ccm des Gemisches sich in dem Versuchskölbehen befanden.

In den folgenden Tabellen und Figuren werden bedeuten:

t = Zeit in Minuten;

x = das zur Zeit t direkt abgelesene Sauerstoffgasvolum in Kubikzentimetern bei der Temperatur ϑ° und dem korrigierten Druck p ;

C_1 bzw. C_2 = die daraus nach der Gleichung

$$C_1 = \frac{x \cdot 273 \cdot p \cdot 2}{(273 + \vartheta) \cdot 760 \cdot 22,4 \cdot v}$$

berechnete Superoxydmenge in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches (bei v ccm des Gemisches);

C_0 = die dem Endvolum des Gases entsprechende, durch die Titration mit Kaliumpermanganat immer kontrollierte Menge des angewandten Superoxyds ebenso in Molen pro Liter;

$C_2 - C_1$ = die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitmomenten t_2 und t_1 zersetzte Superoxydmenge;

$\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ = die im Zeitmomente $\frac{t_1 + t_2}{2}$ herrschende mittlere

Reaktionsgeschwindigkeit.

$C = C_0 - \frac{C_1 + C_2}{2}$ = die in diesem Momente noch vorhandene

mittlere Superoxydkonzentration.

$\frac{100 \cdot C_1}{C_0}$ = der prozentische Umsatz im Momente t .

Trotz der scheinbaren Kompliziertheit der Reaktion, haben sich die Versuche als sehr gut reproduzierbar gezeigt, so daß die Geschwindigkeit in zwei gleichen Versuchen bis auf 2—5% genau bestimmt werden konnte.¹

Um sowohl die Ausrechnungsweise zu zeigen, als den zeitlichen Verlauf einzelner Versuche zu veranschaulichen, führe ich nachstehend zwei Beispiele vollständig an, während ich des weiteren die entsprechenden Kurven und die zu diesen nur unmittelbar gehörigen Zahlen, oder sogar, wo die genaue Wiedergabe des allzugroßen

¹ Jeder von allen weiter mitzutheilenden Versuchen wurde mindestens zweimal ausgeführt.

Zahlenmaterials vor der Hand noch keine Bedeutung hätte,¹ die Kurven allein benutzen werde.

Versuch 111.

C_{CrO_2} = Anfangskonzentration der Chromsäure = 0.00149.

$C_{H_2O_2} = C_0 = 0.115$ Mol. pro Liter (nach der Analyse mit $KMnO_4$).

$\vartheta = 8^\circ$. $p_{\text{korr.}} = 756.5$.

t Minuten	$x_{\text{korr.}}$	$C_1 \cdot 10^5$	$\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \cdot 10^5$	$\left(C_0 - \frac{C_1 + C_2}{2} \right) \cdot 10^5$	$\frac{10 \cdot C_1}{C_0}$
5	1.92	7.5	150	110.7	6.6
10	3.64	14.2	75	106.8	12.4
26	6.41	25.0	97	92.4	21.8
40	9.72	37.9	94	76.9	33.1
60	14.07	54.9	84	64.2	48.0
86	18.98	73.8	67	44.0	64.5
101	21.42	83.5	64	33.9	72.9
111	23.22	90.5	70	27.5	79.0
115	24.22	94.4	98	22.0	82.5
122	26.77	104.4	143	15.1	91.2
126	27.54	107.4	75	8.6	93.8
129	28.04	109.3	63	6.1	95.5
132	28.32	110.4	27	4.6	96.4
138	28.53	111.2	13	3.7	97.1
168	29.13	113.6	8	2.1	99.2
12 ^b	29.35	114.5			100

(S. Versuch 195, S. 77.)

Um Platz zu sparen, habe ich auch in diesen Versuchen nicht alle Ablesungen angegeben, sondern nurvielleicht den dritten Teil, so daß die in der 4. Kolumne stehenden Werte der Geschwindigkeit $\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \cdot 10^5$ nicht nur aus den hier angeführten Werten von C und t berechnet sind, sondern auch aus den noch dazwischen liegenden Ablesungen und ebenso die Werte von $C_0 - \frac{C_1 + C_2}{2}$ in der letzten Kolumne.

Dasselbe gilt auch für die weiteren Tabellen. Aus diesen zwei ganz zufällig herausgegriffenen Beispielen sieht man schon die Eigentümlichkeit der Reaktion. Nachdem sich die Geschwindigkeit (Versuch 111) in 75 Minuten (t 26 bis 101) nur von $97 \cdot 10^5$ auf $64 \cdot 10^5$ geändert hat, wobei die Superoxydkonzentration von 0.092 auf

¹ Oder, wo besondere Übersichtstabellen die hervorzuhebenden Regelmäßigkeiten erläutern werden.

Versuch 195.

$$C_{CrO_2} = 0.00384 \text{ Mol.-Liter.}$$

$$C_{H_2O_2} = C_0 = 0.948.$$

$$\vartheta = 6.9^\circ. \quad p_{\text{kor.}} = 753.1.$$

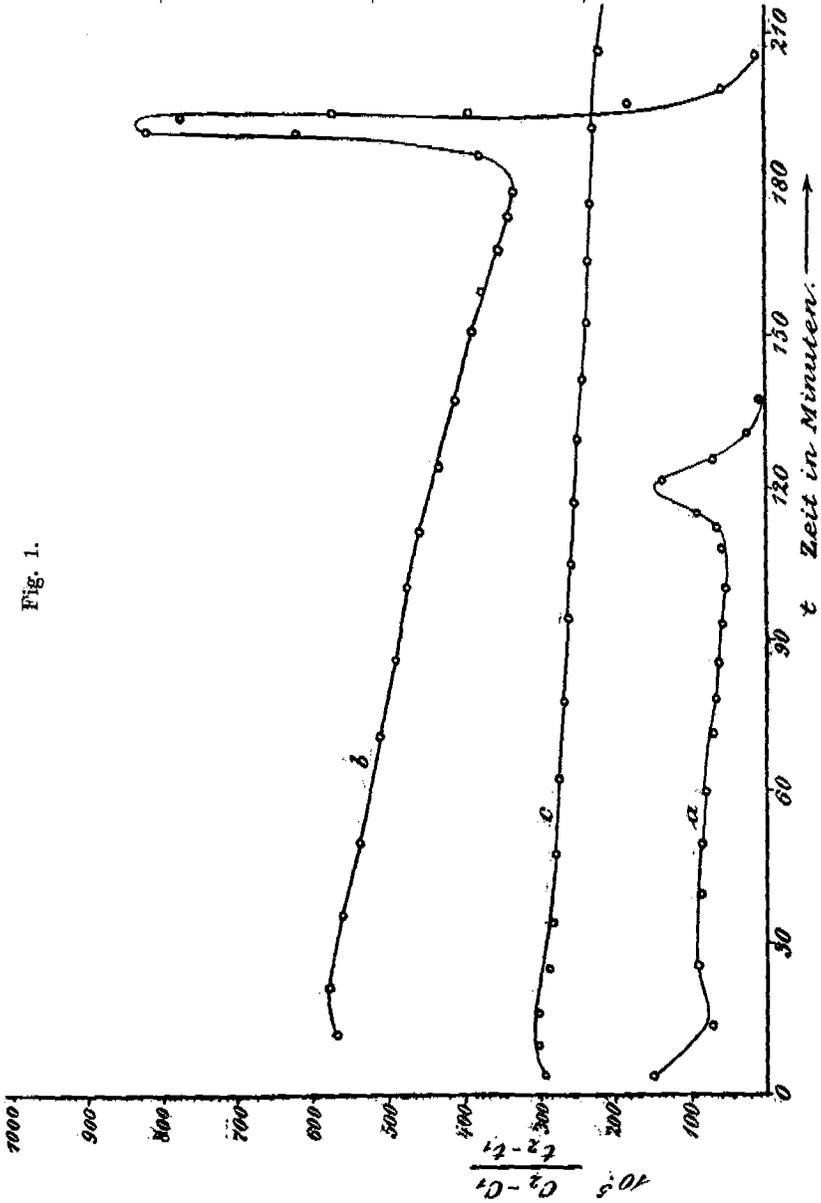
<i>t</i> Minuten	α kor.	$C_1 \cdot 10^5$	$\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \cdot 10^5$	$\left(C_0 - \frac{C_1 + C_2}{2}\right) \cdot 10^5$	$\frac{100 \cdot C_1}{C_0}$
12	20.35	79.8	572	883	8.4
22	35.27	138.3	582	824	14.5
37	57.08	223.8	566	739	23.9
50	75.30	395.3	540	671	31.1
71	103.35	405.1	517	561	42.7
100	139.80	548.0	481	420	57.7
125	168.7	661.3	440	307	69.7
151	196.1	768.6	398	204	81.0
167	211.1	827.6	356	130	87.2
179	221.4	868.0	336	88.7	91.5
187	228.8	896.8	339	57.2	94.5
190	233.2	914.1	328	40.4	96.3
191	235.3	922.4	324	30.0	
192 ^{1/2}	338.5	934.8	327	19.6	98.6
194	240.1	941.4	443	10.1	99.2
196	241.1	945.1	187	4.9	
199	241.58	947.0	64	2.11	99.9
206	241.89	948.3	17	0.6	
24 ^h	241.9	948.3			100

0.034 Mol. pro Liter sinkt, steigt die Geschwindigkeit dann innerhalb 10 Minuten von $70 \cdot 10^5$ auf $143 \cdot 10^5$, um dann in 7 Minuten wieder auf $63 \cdot 10^5$ zu fallen und nach weiteren 10 Minuten hört die Reaktion praktisch auf, wobei in der Lösung noch kaum 1 % des angewandten Superoxyds übrig geblieben ist.

Noch auffallender ist die Erscheinung im Versuche 195, wo eine grössere Superoxydmenge von Anfang an genommen wurde. 2^{1/2} Stunden lang geht die Reaktion mit einer Gasentwickelungsgeschwindigkeit von etwa $1 - 1\frac{1}{2}$ ccm pro Minute, die Geschwindigkeit vermindert sich nicht einmal auf die Hälfte, während die Substratkonzentration (d. h. die H₂O₂-Konzentration) etwa auf den zehnten Teil sinkt und dann, nachdem schon 92 % der angewandten Superoxydmenge zersetzt sind, springt die Geschwindigkeit in 12 Minuten bereits auf mehr als das zweifache, und nach weiteren 8 Minuten ist die Reaktion am Ende, indem 99.9 % des Superoxyds zersetzt sind. Fig. 1 macht diese Verhältnisse anschaulich, Abszissen sind die Zeiten, Ordinaten die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Anfangskonzentration.

Kurve	Versuch	$C_0 \text{ H}_2\text{O}_2$	C_{CrO_2}
a	111	0.115	0.00149
b	195	0.948	0.00384
c	209	1.057	0.00192



Abgesehen von den Unregelmäßigkeiten am Anfang der Kurven, zeigen diese einen sehr gleichmäßigen Gang.¹

Die Kurve c, welche wegen Platzmangels nur zum Teil aufgezichnet ist,² gehört zu einem Versuche mit den Anfangskonzentrationen $C_{CrO_3} = 0.00192$ und $C_{H_2O_2} = 1.057$ Mol. Der hier stehende Teil zeigt, wie wenig die Geschwindigkeit bei einem sehr großen Überschusse an Superoxyd mit der Zeit abnimmt, obwohl sich die Konzentration des letzteren in dem hier angeführten Teile schon von 1.057 auf 0.510 geändert hat. Dieser Versuch ging noch 240 Minuten in demselben Tempo weiter, und dann nach 8 Stunden im Ganzen, als nur noch 0.039 Mol. pro Liter H_2O_2 unzersetzt geblieben waren (etwa 4% der anfänglichen Menge), stieg die Geschwindigkeit innerhalb 10 Minuten auf das dreifache, um gleich darauf auf Null zu fallen.

Aus der Fig. 1 bekommt man natürlich keine Übersicht über die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den angewandten Konzentrationen, welche man überhaupt erst dann sehen kann, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit nicht als Funktion der Zeit, sondern der Superoxydkonzentration betrachtet. Fig. 1 sollte nur zunächst den allgemeinen zeitlichen Reaktionsverlauf zeigen.

Variable Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds bei konstanter Chromsäurekonzentration.

Es wurde nunmehr systematisch untersucht, wie der Reaktionsverlauf von der angewandten Wasserstoffsuperoxydkonzentration bei konstanter Anfangskonzentration der Chromsäure abhängt. Da aber, wie gesagt, ein Teil der Chromsäure dabei reduziert wird, so war zuerst nachzusehen, wie diese Reduktion von der angewandten Superoxydmenge abhängt. Wäre die Reduktion nur eine gewöhnliche Nebenreaktion, dann müßte der am Ende der Wasserstoffsuperoxydzersetzung reduzierte Teil mit der Anfangskonzentration des H_2O_2 resp. mit der Dauer des Versuches steigen.

¹ Die Unregelmäßigkeiten in den ersten 5—10 Minuten kommen daher, daß die in den Fallröhrchen befindliche Katalysatorlösung nach dem Einfallen des Röhrchens in die Wassersuperoxydlösung sich nicht momentan mit derselben vollständig vermischt.

² In einer anderen Abhängigkeit wird dieser Versuch noch weiter (Fig. 3) unten vorkommen.

Die Versuche haben aber gezeigt, daß derselbe von der Superoxydanfangskonzentration und, in Prozent der angewandten Chromsäurekonzentration ausgedrückt, ebenso von dieser letzteren beinahe unabhängig ist. (Tabelle 1.)

Tabelle 1.

Anfangskonzentration		Reduzierter Teil der Chromsäure in %
des H_2O_2	CH_2O_2 der Chromsäure CrO_3	
0.225	0.00384	25
0.225	0.00384	25
0.450	0.00384	26
8.50	0.00384	28
0.291	0.0051	28
0.582	0.0051	28
1.165	0.0051	29
0.582	0.0102	29

Daraus geht hervor, daß die Reduktion der Chromsäure, wenn sie auch als eine Nebenreaktion stattfindet, jedenfalls viel schneller vor sich geht, als die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds, und daß alles, was von der Chromsäure bei ihrer gegebenen Konzentration (ohne überschüssige fremde Säure) durch einen Überschuß von Wasserstoffsperoxyd reduziert werden kann, in allen in der Tabelle 1 angeführten Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des H_2O_2 auch tatsächlich immer und unabhängig von der Zeitdauer der Hauptreaktion d. h. der Katalyse reduziert wird. Es liegt nahe zu vermuten, daß diese Reduktion sogleich nach dem Zusammenmischen der Lösungen (Blaufärbung) stattfindet, so daß alle Versuche mit gleicher Anfangskonzentration der Chromsäure auch gleiche katalytisch aktive (unreduzierte) Menge des Katalysators haben, was durch besondere weiter unten zu besprechende Versuche noch wahrscheinlicher gemacht werden wird.

Entsprechend der Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffsperoxydzersetzung, abgesehen von ihrem am Ende der Reaktion stattfindenden Hinaufsteigen, sich sehr wenig mit der Konzentration des H_2O_2 ändert, hat sich bei den kinetischen Versuchen zunächst gezeigt, daß bei gleicher Katalysatormenge der relative Umsatz in Prozenten der angewandten Wasserstoffsperoxydmenge in gleichen Zeiten um so kleiner ist, je größer die angewandte Superoxydmenge war.¹ In der

¹ Wie wir im Schlußkapitel sehen werden, liegt hierin eine auffallende Analogie mit manchen Fermentreaktionen.

Fig. 2 und Tabelle 2 sind die diesbezüglichen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 2.

Ver- such	Kurve Fig. 2	C_{CrO_3}	$C_{H_2O_2}$	Umsatz in % nach 10 Min.	Umsatz in % nach 30 Min.	Umsatz in % nach 70 Min.
114	a	0.00298	0.049	96		
110	b	0.00298	0.115	24	62	
105		0.00298	0.117	24	60	
118	c	0.00298	0.240	12	34	74
109	d	0.00298	0.498	6	20	47
118		0.00384	0.178	26	64	
137		0.00384	0.390	11	34	72
195		0.00384	0.948	7	19	42

Die Zahlen der vierten und der drei letzten Kolonnen sind nicht genau umgekehrt proportional, weil die Reaktionsgeschwindigkeit doch nicht ganz unabhängig von der vorhandenen Wasserstoff-superoxydkonzentration ist.

Trägt man die Versuchsergebnisse in ein Koordinatensystem (Fig. 3) mit der Ordinate „Reaktionsgeschwindigkeit“ und der Abszisse „noch vorhandene H_2O_2 -Konzentration“ ein, dann sieht man zuerst, daß die Geschwindigkeit ähnlich wie in Fig. 1 mit abnehmender H_2O_2 -Konzentration relativ nur sehr wenig bis zu einem Minimum abnimmt, worauf sie dann sehr steil bis zu einem scharf ausgeprägten Maximum steigt und sehr schnell wieder fällt. Die Abnahme der Geschwindigkeit mit der H_2O_2 -Konzentration im nahezu horizontalen Teile der Kurven läßt sich ungefähr durch die Beziehung

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^{1/2}$$

ausdrücken, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist ungefähr proportional der dritten Wurzel aus der Substratkonzentration. Diese Formel gilt jedoch nur angenähert, indem die Geschwindigkeit, wo sie sich dem Minimum nähert, noch weniger abnimmt, als es der obigen Formel entspricht. Das zeigt, daß die wahre Abhängigkeit eine kompliziertere ist.

Aus dem Vergleiche verschiedener Versuche mit gleicher Konzentration der Chromsäure geht jedoch hervor, daß es jedenfalls eine eindeutige Beziehung zwischen der Geschwindigkeit und der

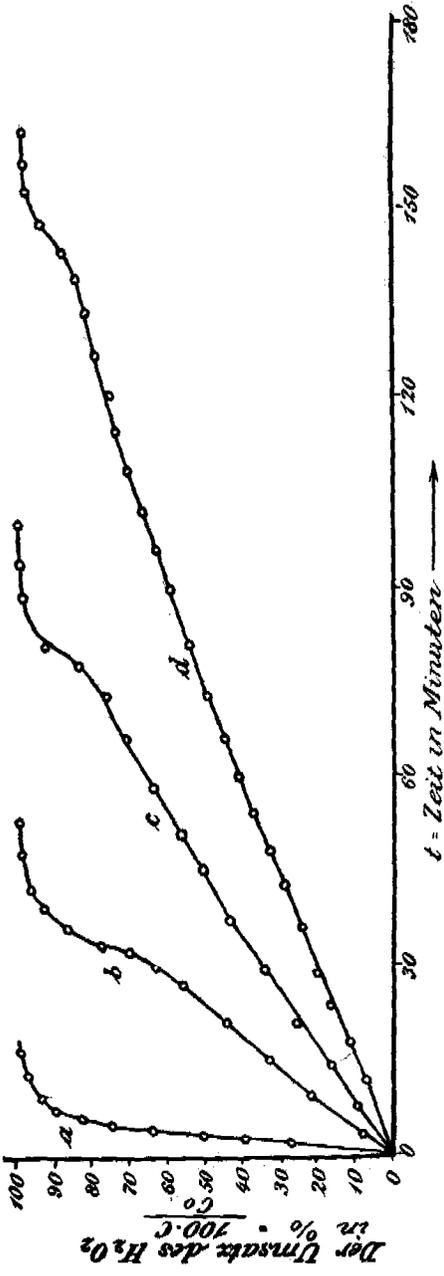


Fig. 2.

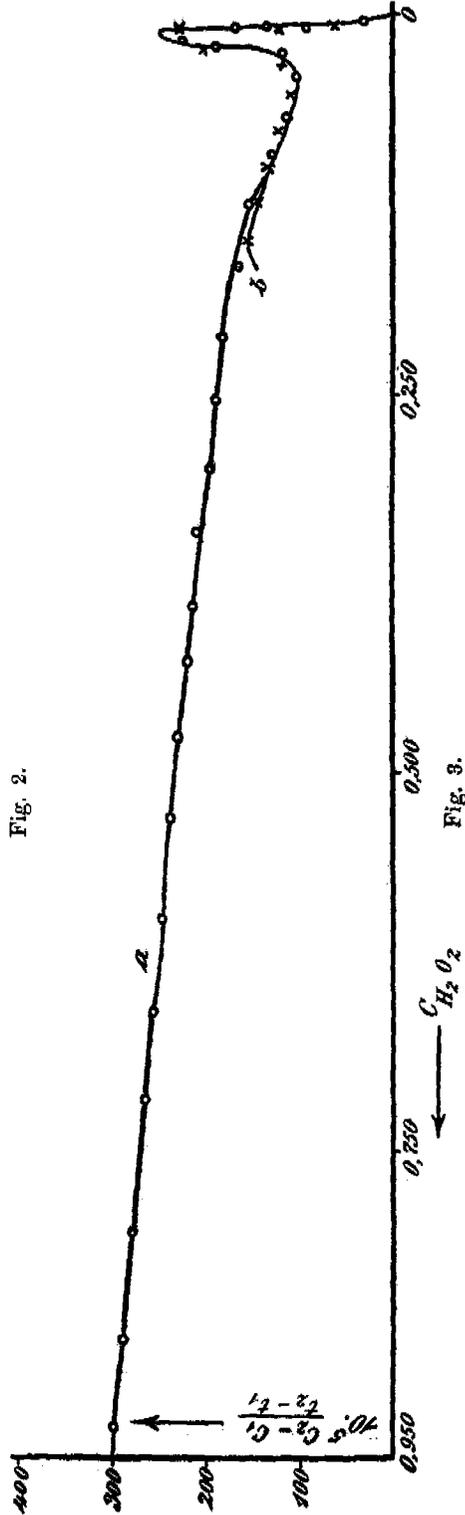


Fig. 3.

Tabelle zu der Fig. 3.

$$C_0 C_2 = 0.00192.$$

Kurve a	$C = C_0 \cdot \frac{C_1 - C_2}{2}$	0.953	0.908	0.872	0.832	0.707	0.659	0.598	0.529	0.477	0.393	0.310	0.243	0.187
Versuch 209	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	302	294	291	279	268	260	249	242	236	214	205	192	175
Fortsetzung der Kurve a	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	0.166	0.148	0.125	0.115	0.104	0.080	0.068	0.053	0.039	0.029	0.022	0.018	0.009
Kurve b	$C = C_0 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	168	161	153	146	135	129	115	108	103	126	191	254	289
Versuch 131	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	0.163	0.146	0.127	0.114	0.104	0.096	0.086	0.056	0.045	0.034	0.023	0.015	0.011
$C_0 = 0.170$		155	147	151	150	149	129	118	110	104	120	210	260	130

Tabelle zu der Fig. 4.

$$C_0 C_2 = 0.00298.$$

Kurve a	$C = C_0 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	0.485	0.487	0.443	0.401	0.357	0.307	0.259	0.202
Versuch 109	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	303	308	362	360	343	380	318	303
Fortsetzung der Kurve a	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	0.178	0.133	0.104	0.080	0.064	0.043	0.040	0.036
Kurve b	$C = C_0 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	287	263	240	223	209	276	345	420
Versuch 113	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	0.200	0.180	0.150	0.128	0.110	0.095	0.088	0.048
$C_0 = 0.241$		252	273	270	257	246	230	210	250
Kurve c	$C = C_0 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	0.110	0.100	0.088	0.070	0.056	0.044	0.036	0.023
Versuch 110	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	300	248	218	220	230	298	405	463
$C_0 = 0.115$		0.038	0.026	0.018	0.014	0.012	0.008	0.004	0.003
Kurve d	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	788	580	450	347	254	150	070.	

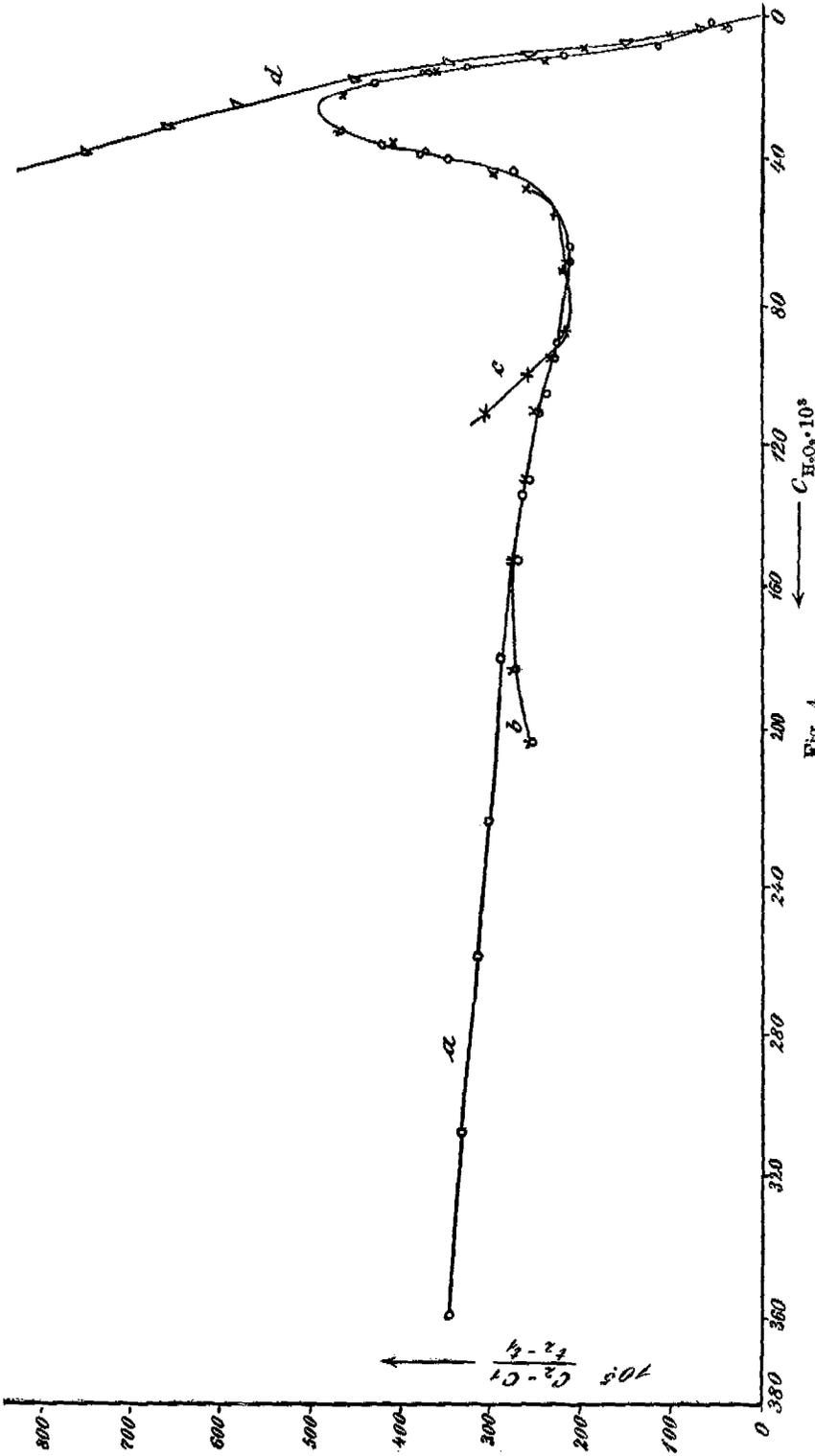


Fig. 4.

vorhandenen Wasserstoffsuperoxydkonzentration gibt, d. h., daß zu einer jeden Wasserstoffsuperoxydkonzentration eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit gehört unabhängig von der anfänglichen Superoxydmenge. In den Figg. 3 und 4 sind mehrere Versuche mit verschiedener Anfangskonzentration des H_2O_2 , aber mit je gleicher C_{CrO_3} aufgetragen.

Man sieht, daß die Kurven mit kleineren Anfangskonzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds (*a, b*) (nach unwesentlichen Unregelmäßigkeiten am Anfang¹) mit den Kurven, welche schon die fünf- bis sechsfache Menge des zersetzten Superoxydes anzeigen, vollständig zusammenfallen. Versuche *a* und *b*, Fig. 3, welche nacheinander in sehr verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Präparaten sowohl des H_2O_2 als der Chromsäure gemacht wurden, zeigen z. B. die Übereinstimmung innerhalb 2—3% der Geschwindigkeiten und ebenso alle anderen. Die Übereinstimmung ist nicht nur im horizontalen Teile der Kurven eine gute, sondern auch in dem plötzlichen Anstieg am Ende, — wenn auch die Versuchsfehler in diesem Abschnitte der Kurven etwas größer sind, als in dem ersten Teile, was an der Messung einer großen sich sehr schnell ändernden Geschwindigkeit in kleinen Zeitintervallen (alle Minuten) liegt.² Kurve *d*, Fig. 4, zeigt einen Versuch mit einer Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds, welche nicht viel größer war, als diejenige, bei welcher das Maximum der Geschwindigkeit auftritt. Wegen der auch bei der Reduktion stattfindenden Gasentwicklung fällt die Anfangsgeschwindigkeit etwas zu groß aus, nimmt aber gleich ab und dann fällt diese Kurve mit den letzten absteigenden Ästen anderer Kurven zusammen.

Aus allen diesen Versuchen kann man schließen:

Bei gegebener Konzentration der Chromsäure:

Die Geschwindigkeit ist in jedem Momente definiert durch die vorhandene Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds.

Die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, bei welcher das Minimum und das Maximum der Geschwindig-

¹ Siehe Anm. 1 S. 79.

² Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, daß die Schüttelgeschwindigkeit des Apparates (300 Touren pro Minute) genügend groß war, um keinen weiteren Einfluß auf die Gasentwicklung zu haben. Vergl. die erste Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* 53, 184. — WALTON, *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 185.

keit auftreten, ist eine bestimmte und von der Anfangskonzentration des Superoxyds unabhängige.

Daraus folgt unter anderem, daß die teilweise Reduktion der Chromsäure in ihrem zeitlichen Verlaufe keinen störenden Einfluß auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ausübt. Die oben ausgesprochene Vermutung, daß diese Reduktion sogleich nach dem Zusammenmischen der Lösungen sehr schnell stattfindet, gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit. Man kann sich denken, daß bei allen obigen Versuchen gleich am Anfang der Reaktion stets ein gleicher Bruchteil (vergl. Tabelle 1 Seite 80) der Chromsäure reduziert wird und der zurückgebliebene Teil weiter katalytisch wirkt. Daß diese Wirkung nicht eine einfache ist, geht aus der Gestalt der Kurven hervor. Jedenfalls muß aber der Zustand des Katalysators in allen angeführten Versuchen unabhängig von den ursprünglichen H_2O_2 -Konzentrationen der gleiche und in jedem Augenblicke der Katalyse durch die jeweilige H_2O_2 -Konzentration eindeutig bestimmt sein.

Es war interessant, noch nachzusehen, welchen Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit der Chromsäure der am Ende der Reaktion stattfindende Anstieg der Geschwindigkeit ausübt, d. h. ob hier nicht irgendwelche irreversible Änderungen in dem Zustande des Katalysators vorliegen. Um das zu entscheiden, habe ich zu dem Reaktionsgemische (22 ccm) mit den Anfangskonzentrationen $C_{H_2O_2} = 0.916$ und $C_{CrO_3} = 0.00384$ Mol. pro Liter, nachdem alles Wasserstoffsuperoxyd sicher zersetzt worden war, eine frische Portion desselben (2 ccm einer 30 %igen H_2O_2 -Lösung) zugegeben und den Reaktionsverlauf wieder verfolgt. Dann wurden zu diesem Gemische nach Beendigung der Reaktion wieder 2 ccm der Superoxydlösung gegeben und die Reaktion zum drittenmal in derselben Flüssigkeit gemessen.

Fig. 5 gibt diese Versuche wieder. Die Kurven *a*, *b* und *c* verlaufen ganz parallel. Die Geschwindigkeitswerte von *b* und *c* sind nur etwas, d. h. annähernd proportional der durch die Neuzugabe der H_2O_2 -Lösung stattfindenden Verdünnung (das erste Mal von 22 ccm auf 24, das zweite Mal auf 26 ccm) der Chromsäure vermindert. Zur Kontrolle wurde noch ein Normalversuch (Kurve *a*) mit einer frischen Chromsäurelösung gemacht, indem zu dem üblichen Reaktionsgemisch (20 ccm H_2O_2 und 2 ccm Chromsäurelösung) noch 4 ccm Wasser zugegeben wurden, so daß die Verdünnung der genommenen Chromsäure von vornherein derjenigen im Versuch *c*, Kurve *c*, gleich war. Innerhalb der Versuchsfehler sind die Geschwindigkeitswerte in diesen Ver-

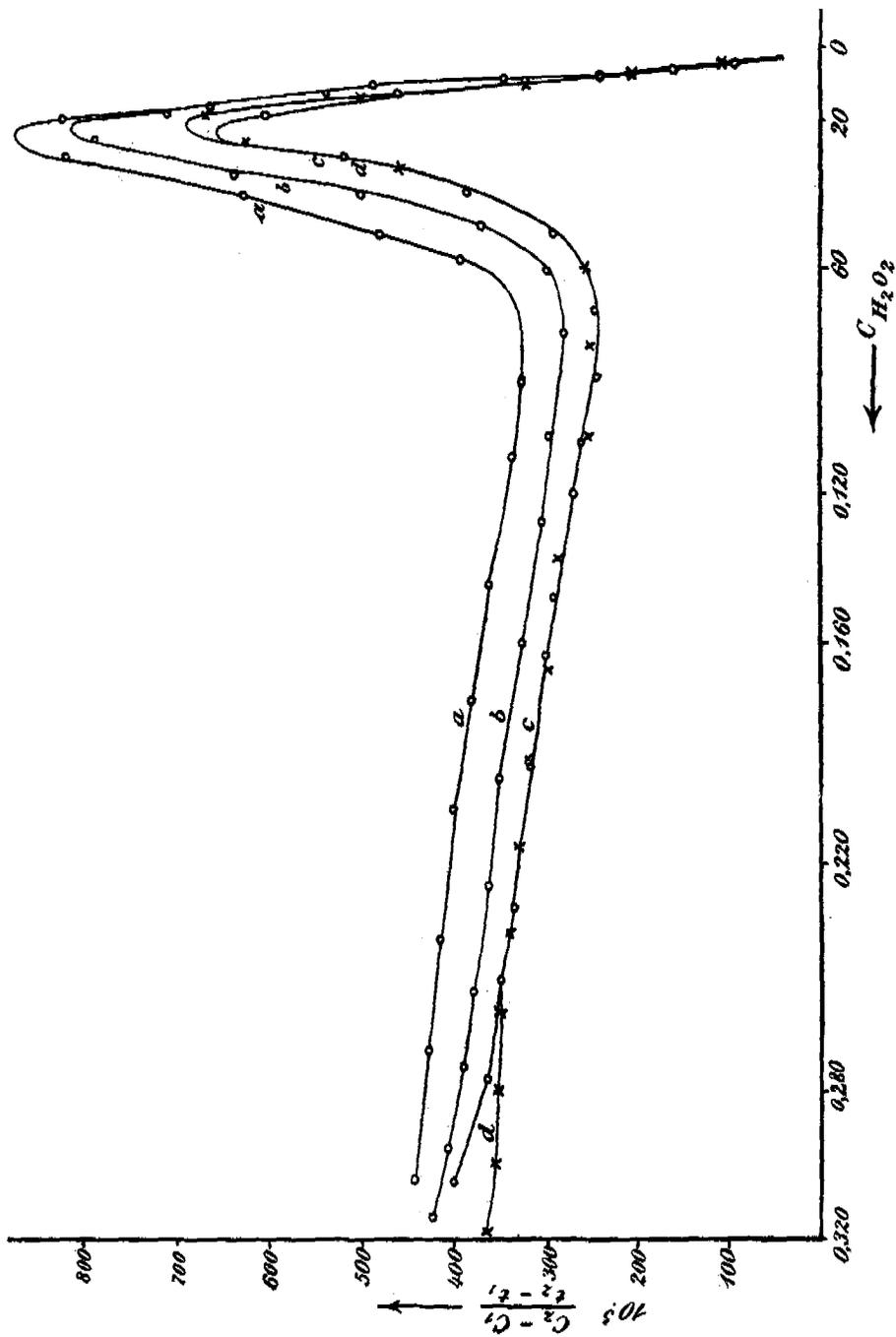


Fig. 5.

Tabelle zu der Fig. 5.

Kurve a	C	0.305	0.270	0.240	0.205	0.175	0.145	0.110	0.090	0.057	0.040	0.030	0.021	0.018	0.010	0.008	0.004	
Versuch 195	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	442	430	418	400	380	362	338	323	333	790	820	828	712	488	345	98	
$C_{CrO_3} = 0.00384$																		
$C_0 = 0.927$																		
Kurve b	C	0.325	0.296	0.274	0.254	0.226	0.197	0.160	0.128	0.105	0.076	0.060	0.040	0.035	0.026	0.018	0.012	0.006
Versuch 197	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	423	406	393	380	362	353	324	302	298	282	300	502	600	791	712	540	160
$C_{CrO_3} = 0.00352$																		
$C_0 = 0.386$																		
Kurve c	C	0.305	0.278	0.252	0.232	0.193	0.163	0.120	0.106	0.088	0.070	0.050	0.039	0.030	0.019	0.012	0.008	0.004
Versuch 199	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	400	362	348	337	320	300	272	262	243	243	292	388	520	605	462	240	102
$C_{CrO_3} = 0.00332$																		
$C_0 = 0.354$																		
Kurve d	C	0.300	0.280	0.259	0.238	0.215	0.192	0.167	0.138	0.105	0.080	0.059	0.033	0.026	0.019	0.014	0.010	0.004
Versuch 208	$10^5 \cdot \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	358	357	357	340	328	319	300	288	257	250	260	460	625	690	502	322	105
$C_{CrO_3} = 0.00332$																		
$C_0 = 0.354$																		

Anmerkungen: Das Reaktionsgemisch im Versuche 197 (Kurve b) wurde durch Zusatz von 2 ccm 30 % Wasserstoff-superoxyd-lösung zu der nach Beendigung der Reaktion im Versuche 195 (Kurve a) zurückgebliebenen Flüssigkeit hergestellt. Das Reaktionsgemisch im Versuche 199 (Kurve c) wurde auf dieselbe Weise aus der Rückstandsflüssigkeit des Versuches 197 (Kurve b) hergestellt.

Das Reaktionsgemisch im Versuche 208 wurde frisch, wie gewöhnlich aus H_2O_2 -Lösung und CrO_3 -Lösung hergestellt. (Vgl. S. 86).

suchen *c* und *d* die gleichen. Die Kurven fallen vollständig zusammen. Daraus folgt, daß in der bei den Versuchen *a*, *b* und *c* nacheinander angewandten Chromsäure, außer der gleich am Anfang des ersten Versuches stattgefundenen teilweisen Reduktion, keine weiteren irreversiblen Änderungen vorgekommen sind, während diese kleine Chromsäuremenge (0.000084 Mol.) im ganzen 0.039 Mol. reines Wasserstoffsperoxyd mit Entwicklung von 470 ccm O₂ zersetzt und zweimal den heftigen Anstieg der Geschwindigkeit verursacht hatte. Diese kleine Menge kann folglich auch weiter unbegrenzte Mengen des Wasserstoffsperoxyds mit demselben Reaktionsverlaufe zersetzen, ohne selbst dabei weiter zerstört zu werden. Daraus folgt, daß der Zustand des Katalysators in allen angeführten Versuchen nicht nur im nahezu horizontalen Teile der Kurven, sondern auch in jedem beliebigen Punkte der gleiche bleibt, oder aber, wenn sich dieser Zustand mit fortschreitender Reaktion überhaupt ändert, so müssen diese Änderungen reversibler Natur mit einem sich momentan einstellenden Gleichgewicht sein, so daß bei gegebener Temperatur der Zustand des ganzen, aus Wasserstoffsperoxyd, zum Teil reduzierter Chromsäure und Wasser bestehenden, den Sauerstoff entwickelnden Systems durch die jeweils vorhandene Wasserstoffsperoxydkonzentration von Anfang bis zum Ende der Reaktion vollständig definiert ist.

Variable Chromsäurekonzentration.

Es haben sich auch bei der kinetischen Untersuchung variabler Chromsäurekonzentrationen leicht übersichtliche Verhältnisse ergeben. Da, wie gezeigt, die Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, so können die Versuche auch mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des letzteren zum Vergleich mit herangezogen werden. Fig. 6 enthält die diesbezüglichen Resultate.

Im gradlinigen Teile verlaufen alle Kurven parallel und die Geschwindigkeiten, verglichen bei gleichen Punkten der Abszisse, sind ungefähr proportional der Anfangskonzentration der Chromsäure mit einer allerdings nicht großen Abweichung zugunsten der konzentrierten Chromsäurelösungen (s. Tabelle 3, fünfte und siebente Spalte). Das Ansteigen der Geschwindigkeit und ihr Maximum findet um so früher, d. h. bei um so größerer noch vorhandenen Konzentration des Wasserstoffsperoxyds statt, je konzen-

trierter die Chromsäure ist. Allerdings reicht die Genauigkeit der Meßmethode doch nicht aus, um die Punkte der Abszisse, wo

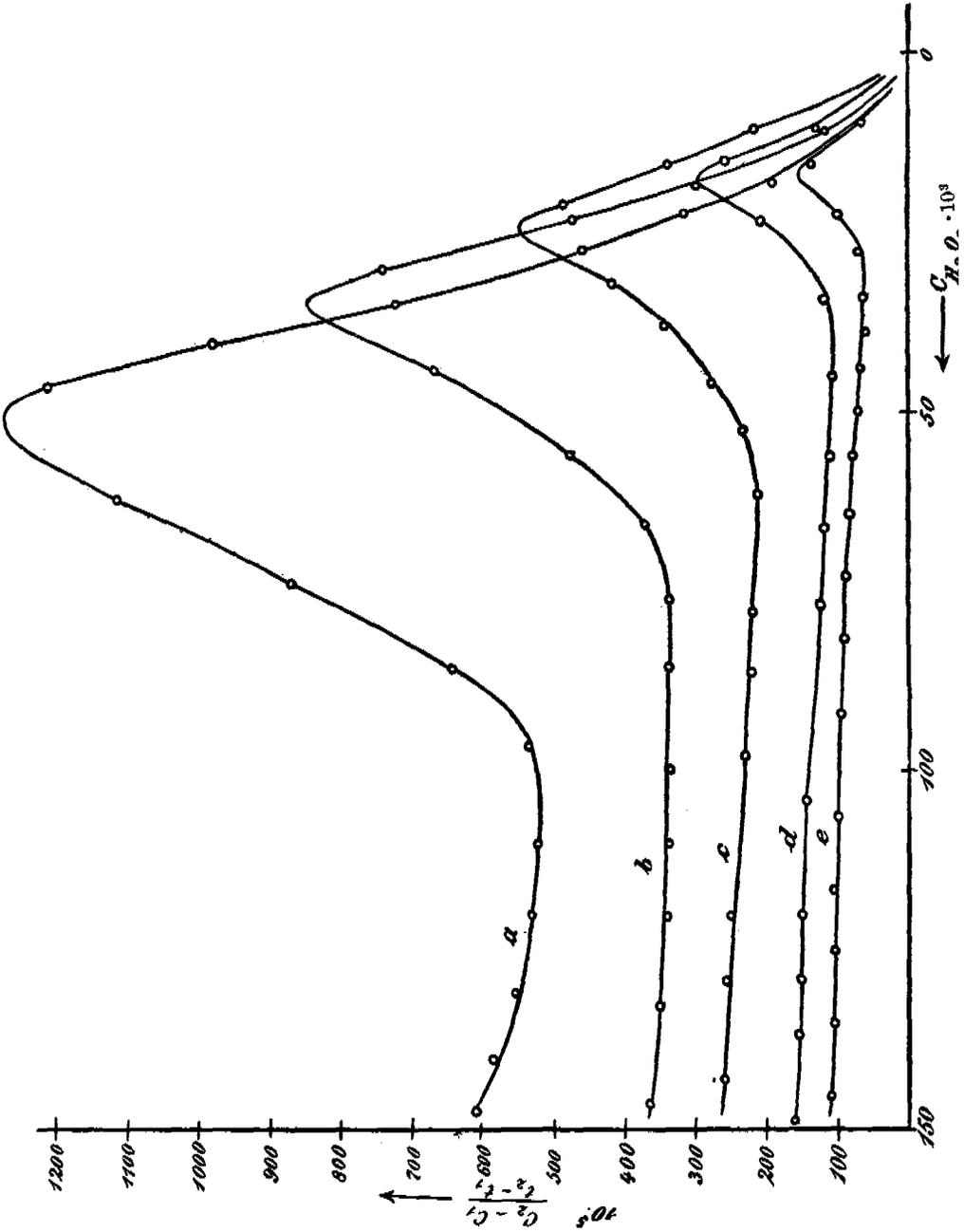


Tabelle 3 (vergl. Fig. 6).

Versuch	Kurve in der Fig. 6	C_{CrO_3}	$v = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ bei $C_{H_2O_2} = 0.120$	$\frac{v}{C_{CrO_3}}$	$v' = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ bei $C_{H_2O_2} = 0.090$	$\frac{v'}{C_{CrO_3}}$	$C_{max.}$	$\frac{C_{max.}}{C_{CrO_3}}$	$C_{min.}$ unscharf
144	a	0.00510	0.00520	1.0			0.050	10	0.11
137	b	0.00384	0.00350	0.9	0.00330	0.85	0.035	9	0.095
113	c	0.00298	0.00260	0.9	0.00220	0.7	0.025	8	0.06
131	d	0.00192	0.00150	0.8	0.00125	0.7	0.017	9	0.04
111	e	0.00149			0.00090	0.6	0.015	10	0.03

das Maximum und noch weniger, wo das Minimum der Geschwindigkeit liegt, genügend genau zu bestimmen. Es ergibt sich trotzdem ziemlich deutlich die Proportionalität zwischen der ursprünglichen Chromsäurekonzentration und der dem Maximum der Geschwindigkeit entsprechenden H_2O_2 -Konzentration $C_{max.}$ (Spalte 8 und 9, Tabelle 3).

Durch graphische Interpolation läßt sich zeigen, daß auch die Geschwindigkeit selbst, welche bei jeder Chromsäurekonzentration im Maximum erreicht wird, ungefähr proportional der letzteren ist.

Wenn auch mit gewisser Vorsicht, kann man aus diesen Resultaten schließen, daß bei konstanter Temperatur die Geschwindigkeit der Wasserstoffsperoxydzersetzung auch bei verschiedenen Chromsäurekonzentrationen einerseits durch diese, andererseits durch die in jedem Momente vorhandene Wasserstoffsperoxydkonzentration eindeutig bestimmt wird.

Übergang zu der monomolekularen Reaktion.

Obwohl der Unterschied im zeitlichen Verlaufe der katalytischen Wirkung freier Dichromsäure und derjenigen ihres Neutralsalzes, des Dichromates, sehr groß ist, läßt sich ein Übergang zwischen beiden doch leicht experimentell realisieren. Der Hauptgrund des Unterschiedes liegt in erster Linie darin, daß, während von der freien Chromsäure in den von mir untersuchten Versuchsbedingungen etwa 28 % reduziert werden, das Dichromat am Ende der Wasserstoffsperoxydkatalyse sich als intakt geblieben erweist.¹ Diese Reduktion für sich allein erklärt aber noch bei weitem nicht den großen Unterschied in der Kinetik zwischen der Reaktion erster Ordnung²

¹ Vergl. Erste Mitteilung, l. c. S. 188, Tabelle 1.

² Dasselbst S. 186.

und der oben wohl überhaupt zum erstenmal beschriebenen Art der Katalyse.¹

Um den Übergang zwischen diesen beiden kinetischen Typen zu realisieren, braucht man nur in der Dichromsäure das H⁺-Ion nach und nach durch das Kaliumion zu ersetzen, entweder durch allmähliche Neutralisation derselben mit Kalilauge, oder, was dasselbe ist, durch entsprechendes Zusammenmischen freier Chromsäure mit Kaliummonochromat. Fig. 7 stellt ein Beispiel eines solchen, wenn auch nicht ganz allmählichen, Überganges dar.

Man sieht zunächst, daß die Geschwindigkeit im ersten Teile der Reaktion bei freier Chromsäure (Kurve *a*) eine viel kleinere als bei der äquivalenten Menge Dichromat (Kurve *c*) ist, wobei dieser Unterschied, (welcher zuerst viel größer als der dem reduzierten Bruchteile der freien Chromsäure entsprechende ist,²) mit fortschreitender Reaktion immer kleiner wird, bis sich die Kurven etwas über dem Minimum bei freier Chromsäure schneiden, um dann wieder weit auseinander zu gehen, so daß die dem Maximum entsprechende Geschwindigkeit bei der Dichromsäure 8 mal so groß ist, als die Geschwindigkeit bei Dichromatkatalysator und derselben H₂O₂-Konzentration (0.03 Mol. pro Liter). Ersetzt man das H⁺-Ion freier Dichromsäure durch Kaliumion (Versuch *b*) nur soweit, daß der Katalysator ein Gemisch aus äquivalenten Mengen Dichromsäure und Kaliumdichromats darstellt, dann zeigt sich die folgende merkwürdige Erscheinung: Die Anfangsgeschwindigkeit (Kurve *b*) steigt sogar über die des reinen Kaliumdichromats (Kurve *c*) hinauf, nimmt jedoch mit abnehmender Wasserstoffsuperoxydkonzentration viel stärker, als bei reiner Dichromsäure (Kurve *a*) ab und geht zunächst beinahe parallel derjenigen des Dichromats, um sich dann allmählich von dieser zu entfernen und darauf einen ebenso großen und scharfen Anstieg, wie bei reiner Chromsäure (Kurve *a*) durchzumachen. Weitere Versuche mit derselben konstanten Gesamtchromkonzentration wurden nicht gemacht, es läßt sich jedoch aus anderen weiter unten mitzuteilenden Versuchen sehen,

¹ Die weitere Untersuchung wird eventuell zeigen, in welchen Zusammenhang mit der gebräuchlichsten Theorie der Katalyse, d. h. der Theorie der Folgereaktionen, der hier beschriebene Fall zu bringen wäre.

² Bei steigender Wasserstoffsuperoxydkonzentration wird dieser Unterschied immer größer, weil die Geschwindigkeit bei Dichromat proportional der Superoxydkonzentration (Reaktion erster Ordnung), dagegen bei freier Chromsäure nur ungefähr proportional der dritten Wurzel aus derselben ist.

dafs, je mehr sich die ursprüngliche Zusammensetzung des Katalysators derjenigen des Dichromats nähert, um so deutlicher und genauer der erste Teil der Kurve derjenigen des Dichromats parallel

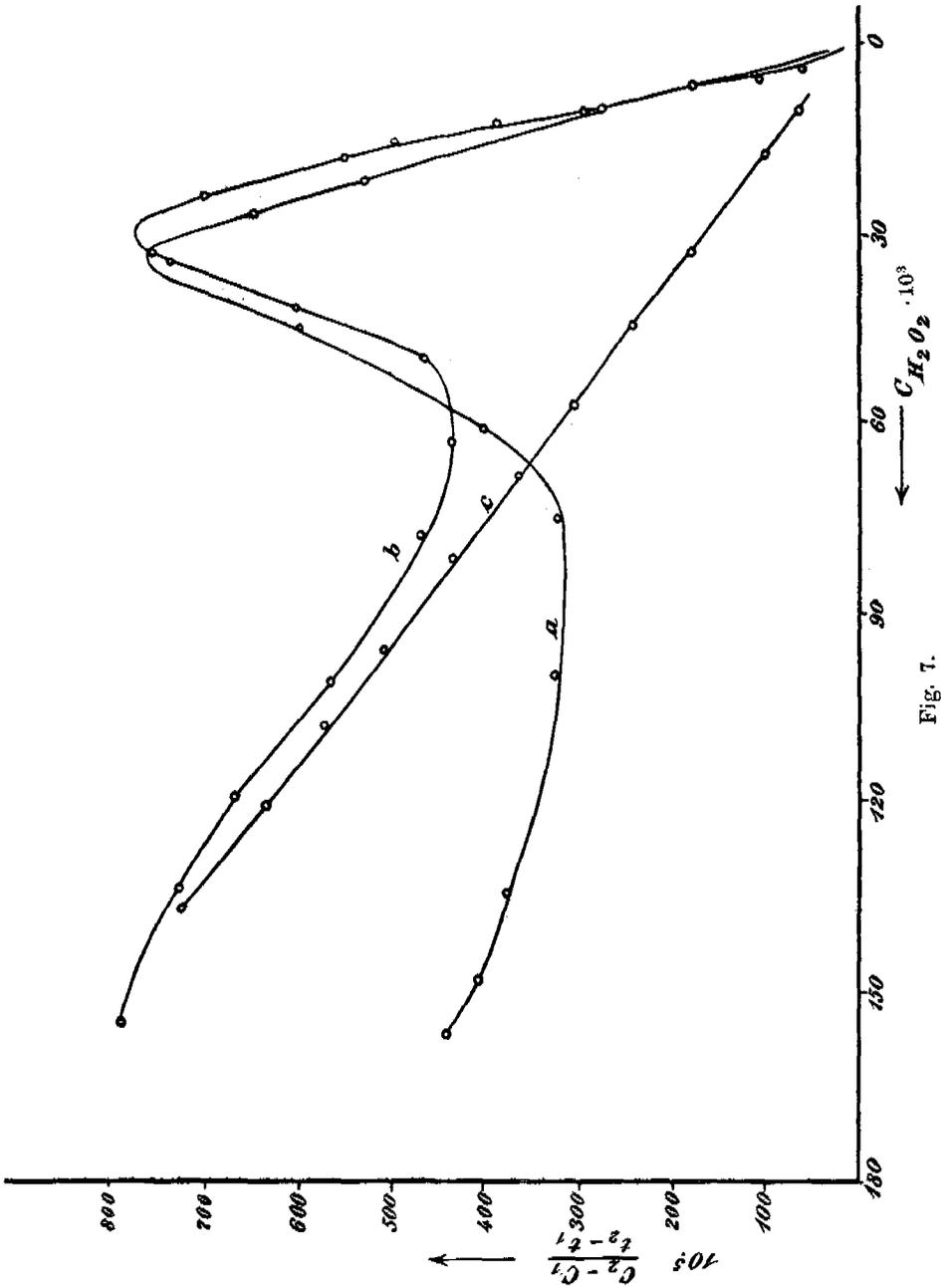


Fig. 7.

Tabelle zu der Fig. 7.

Kurve a, Vers. 118 $C_{CrO_3} = 0.00384$ $C_0 = 0.170$	C $10^5 \cdot \frac{C_0 - C_1}{t_3 - t_1}$	0.157	0.148	0.134	0.118	0.100	0.075	0.061	0.045	0.033	0.026	0.022	0.011	0.007	0.004
		442	407	378	340	322	323	402	600	760	650	528	278	180	82
Kurve b, Vers. 148 $C_{CrO_3} = 0.00288 +$ $C_{K_2CrO_4} = 0.00096$ $C_0 = 0.170$	C $10^5 \cdot \frac{C_0 - C_1}{t_3 - t_1}$	0.155	0.133	0.119	0.101	0.078	0.063	0.050	0.042	0.034	0.024	0.018	0.014	0.011	0.005
		792	728	672	567	472	440	470	602	740	702	575	392	293	112
Kurve c, Vers. 147 $C_{CrO_3} = 0.00192 +$ $C_{K_2CrO_4} = 0.00192$ $C_0 = 0.170$	C $10^5 \cdot \frac{C_0 - C_1}{t_3 - t_1}$	0.137	0.121	0.108	0.096	0.082	0.068	0.057	0.044	0.032	0.022	0.018	0.018	0.011	0.011
		722	640	571	510	438	365	308	242	180	100	69			

* Dieser zweimal wiederholte Versuch wurde mit mehreren Versuchen mit äquivalenter Kaliumdichromatkonzentration verglichen und sehr gut übereinstimmend gefunden.

verläuft, und daß dann um so später (bei um so kleinerer Superoxydkonzentration) das Maximum auftritt, bis dieses ganz verschwindet (bei ca. 0.0005 H-Ion pro Liter auf 0.00092 Mol. $Cr_2O_7^{2-}$), indem die Reaktion bis zum Ende monomolekular, mit einer um ca. 13—15% höheren Geschwindigkeitskonstante, als mit Dichromat, verläuft. Einen allmählichen und experimentell anschaulicheren Übergang bekommt man, wenn man zu einer konstanten Menge freier Chromsäure nach und nach Kaliummonochromat zusetzt. Theoretisch stellt jedoch diese Versuchsreihe, Fig. 8, insofern einen verwickelteren Fall dar, als die Gesamchromkonzentration bei steigendem Zusatz von Monochromat auch steigt.

Da das Kaliummonochromat, zu freier Chromsäure zugesetzt, eine ihm äquivalente H-Ionmenge neutralisiert,¹ kann sein Einfluss auf die katalytische Wirkung freier Chromsäure qualitativ wenigstens als derjenige des Alkalis betrachtet werden. Man sieht aus den an-

¹ Über den Zustand der Chromsäure und der Chromate in wässriger Lösung. *Z. anorg. Chem.* 54 (1907), 291.

Tabelle zu der Fig. 8.

Versuch	Kurve	C_{CrO_3}	$C_{K_2CrO_4}$
131	<i>a</i>	0.00192	0
136	<i>b</i>	0.00192	0.000228
126	<i>c</i>	0.00192	0.000456
127	<i>d</i>	0.00192	0.000912
143	<i>e</i>	0.00192	0.00124
130	<i>f</i>	0.00192	0.00156
147	<i>g</i>	0.00192	0.00192

Dieser Einfluss ist, wie schon früher betont, viel gröfser und komplizierter, als wie er nur durch die teilweise Reduktion der Chromsäure zustande käme. Man kann schlechthin sagen, dafs das Wasserstoffion hier auch katalytisch mit einer durchgreifenden Änderung der „Reaktionsordnung“ wirkt, nur sagt eine solche rein formale Definition nichts weiter aus, bis eine nähere Untersuchung den Mechanismus der Reaktion aufklärt.

Um die Möglichkeit irgend eines experimentellen Missverständnisses am Anfang der vorliegenden Untersuchung auszuschließen, habe ich mich aufer der Variation der benutzten Präparate, hauptsächlich solcher Versuchsreihen bedient, welche den Übergang zwischen der mitgeteilten Art der Katalyse und der monomolekularen Reaktion (Fig. 7 und 8) und umgekehrt realisierten. Vielleicht wird es nicht überflüssig sein, wenn ich hier noch eine solche Versuchsreihe anführe, bei welcher zu einer Kaliumdichromatlösung sehr verdünnte Salpetersäure zugesetzt wurde (Fig. 9, S. 97).

Tabelle zu der Fig. 9.

Versuch	Kurve	$C_{K_2Cr_2O_7}$	C_{HNO_3}
147	<i>a</i>	0.00192	0
184	<i>b</i>	0.00192	0.000405
183	<i>c</i>	0.00192	0.00101
178	<i>d</i>	0.00192	0.00251
177	<i>e</i>	0.00192	0.00503
182	<i>f</i>	0.00192	0.00761
181	<i>g</i>	0.00192	0.0152

Während ein Zusatz von 0.000405 Mol. Salpetersäure auf 0.00192 Mol. Dichromat noch keine merkliche Änderung in der Form des Reaktionsverlaufes mit Wasserstoffsperoxyd hervorruft

(Kurve *b*), findet schon bei 0.001 Mol. Salpetersäure ein kleines Aufsteigen der Geschwindigkeit am Ende der Reaktion statt (Kurve *e*). Andererseits geht die Katalyse schon bei einem Zusatz von 0.0076 Mol.

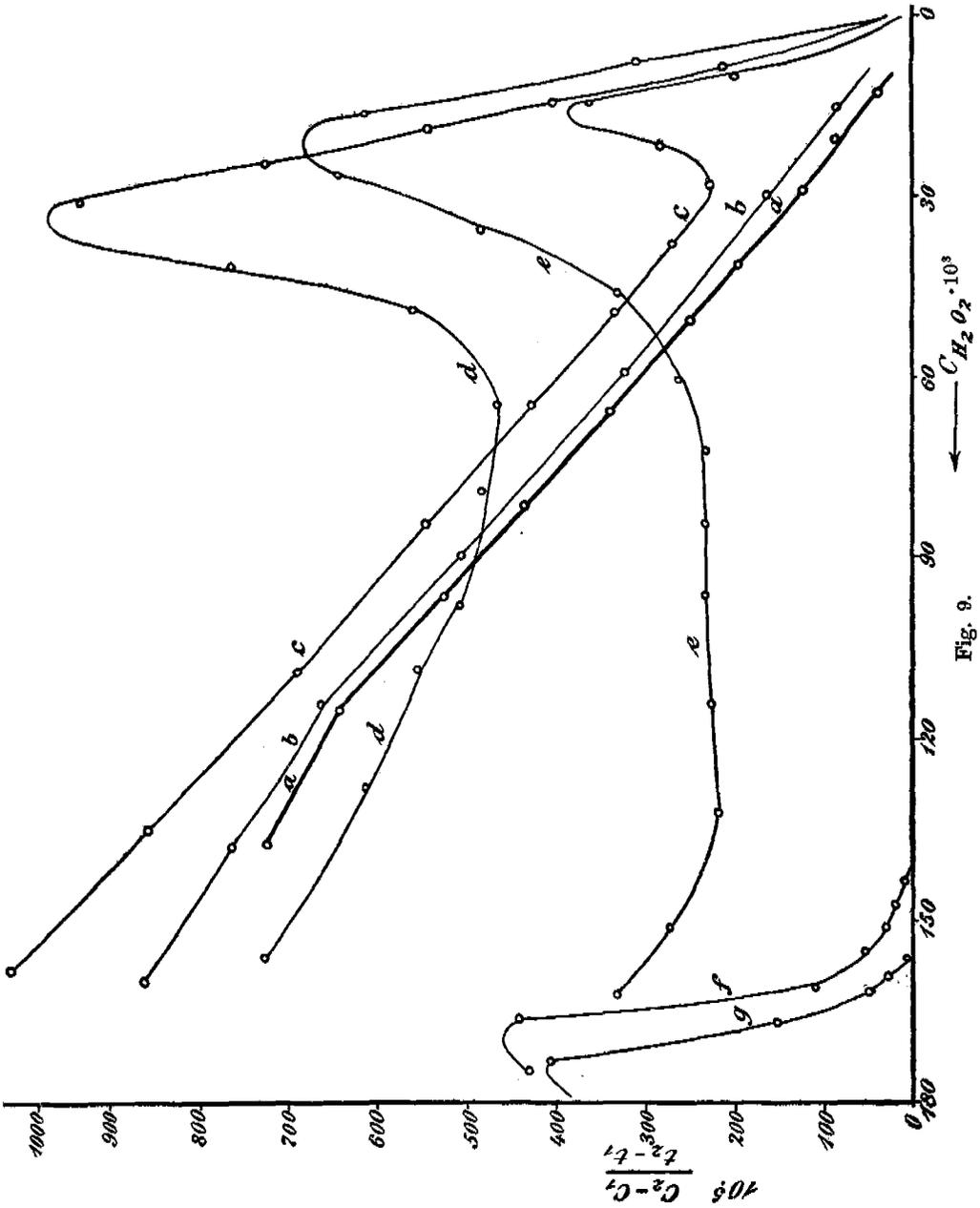


Fig. 9.

HNO_3 auf $0.0019 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sehr bald fast unmeßbar langsam vor sich (Kurve *f*). Also zwischen 0.0004 und 0.007 Mol. Salpetersäure auf 0.00192 Mol. Dichromat liegt das Gebiet der ungemein großen Mannigfaltigkeit des Reaktionsverlaufes. Auch Zusatz von Natriumacetat zu einer CrO_3 -Auflösung kann den für die freie Chromsäure charakteristischen Reaktionsverlauf sehr stark verändern, wie das die Fig. 10 zeigt.

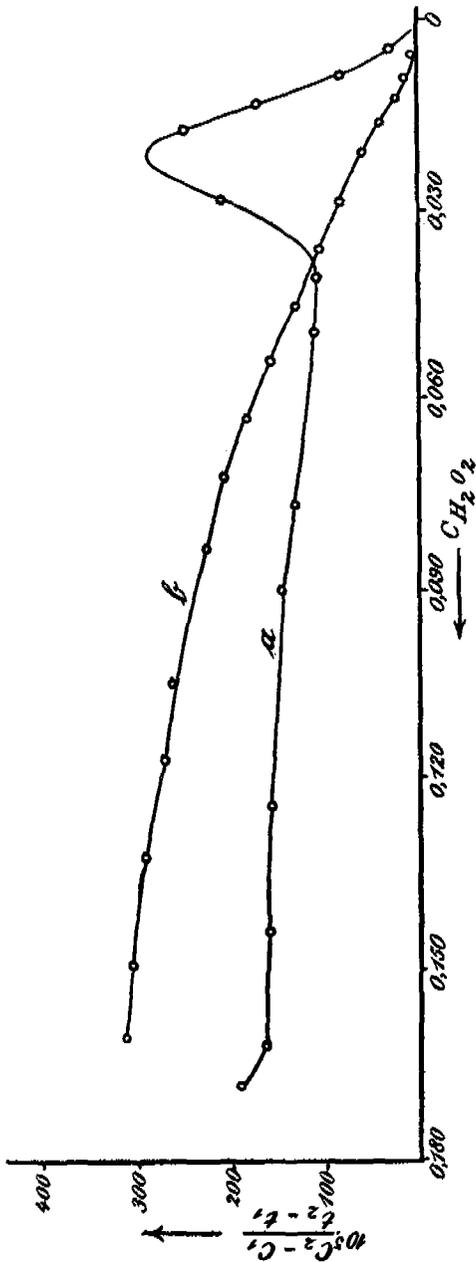


Fig. 10.

(S. Tabelle, S. 99.)

Das Aufsteigen der Reaktionsgeschwindigkeit am Ende der Reaktion ist in Gegenwart von Acetat verschwunden, die Reaktion ist aber noch nicht rein monomolekular, indem die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ein Ansteigen (bis etwa 25%) aufweist, wie auch aus der Abweichung der Kurve *b* (Fig. 10) von der geraden Linie zu ersehen ist.

Einiges über den Reaktionsverlauf.

Aus allen oben mitgeteilten Resultaten haben wir gesehen, wie mannigfaltig der Reaktionsverlauf in einem scheinbar noch so ein-

Versuch	Kurve	C_{CrO_3}	$C_{Na_2C_2H_2O_2}$
185	a	0.00205	0
192	b	0.00205	0.00453

fachen Reaktionssysteme (Chromsäure — Wasserstoffsperoxyd) sein kann, und wie leicht sich die scheinbar so verschiedenen Arten der Katalyse ineinander verwandeln. Eine solche Mannigfaltigkeit würde an und für sich auf eine ungewöhnliche Kompliziertheit der während und bei der Katalyse sich gleichzeitig abspielenden chemischen Vorgänge hindeuten und dadurch die nähere Untersuchung des Reaktionsmechanismus mit unseren doch noch so unvollkommenen Mitteln hoffnungslos machen, wenn sich durch meine Versuche nicht eine Erscheinung herausgestellt hätte, welche allen oben mitgeteilten Tatsachen zugrunde zu liegen scheint. Das ist die oben (S. 89 u. 91) gezeigte Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei jeder noch vorhandenen Wasserstoffsperoxydkonzentration von der „Vorgeschichte“ der Reaktion, d. h. davon, wie lange schon die gegebene Chromsäuremenge mit H_2O_2 -Lösung reagiert hat. Diese Erscheinung, wie schon oben gesagt, deutet darauf hin, daß die während der Wasserstoffsperoxydzersetzung stattfindenden Änderungen in dem Zustande des Katalysators (seine Reduktion zum Beispiel) nicht als mit der Katalyse parallel gehende unabhängige Nebenreaktionen aufzufassen sind, sondern daß die eventuellen Änderungen des alsbald nach dem Zusammenmischen der Lösungen von Wasserstoffsperoxyd und Chromsäure angenommenen Zustandes des Katalysators solche reversibler Natur sind. Dieser Zustand (in bezug auf die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung) ist bei gegebener Anfangskonzentration des Katalysators in jedem Augenblicke nur durch die vorhandene Wasserstoffsperoxydkonzentration bestimmt. Es ist natürlich klar, daß ich hier nicht etwa eine echte Reversibilität der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung meine, was schon durch die irreversible Sauerstoffentwicklung ausgeschlossen wäre; ich glaube vielmehr ein, wenn auch ziemlich kompliziertes, Oxydations-Reduktionsgleichgewicht der Chromsäure vor mir zu haben, welches durch die Unbeständigkeit der höheren Oxydationsprodukte der Chromsäure fortwährend gestört und durch die dadurch zustande kommende Zersetzung des Wasserstoffsperoxydes und Abnahme seiner Konzentration immerwährend verschoben wird.

Ich bin noch nicht in der Lage, über die Natur dieses Gleichgewichtes etwas näheres und experimentell begründetes mitzuteilen, ebenso wie ich noch nicht behaupten möchte, daß diese Interpretierung meiner Beobachtungen die einzig mögliche ist, — ein großer Betrag an Wahrscheinlichkeit kommt ihr jedoch zu.

Trotz vieler Bemühungen ist mir bis jetzt leider nicht gelungen, eine genaue Methode auszuarbeiten, um zu untersuchen, ob und wie sich das Verhältnis zwischen sechs- und dreiwertigem Chrom in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd mit fortschreitender Katalyse ändert, weil die Kleinheit der hier in Betracht kommenden Mengen und die Anwesenheit großer Mengen Wasserstoffsuperoxyd diese Bestimmungen sehr erschweren, besonders wenn man bedenkt, daß der Zusatz eines jeden sauer resp. alkalisch reagierenden -Stoffes in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd das zu bestimmende Verhältnis eventuell momentan verschieben kann. Die Methoden der Farben- resp. Leitfähigkeitsmessung dürften hier wohl noch am weitesten führen. Ich habe jedoch, wenn auch noch nicht ganz einwandfreie Andeutungen dafür, daß sich das nach der vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zurückbleibende Verhältnis zwischen unreduzierter und reduzierter Chromsäure auch von der anderen Seite her erreichen läßt. Man bekommt nämlich dasselbe Verhältnis $\frac{72 \text{ Cr}^{\text{VI}}}{28 \text{ Cr}^{\text{III}}}$ (Tabelle 1, Seite 80), wenn man von einer Lösung ausgeht, welche schon etwa 40% ihrer Chromkonzentration in Form von dreiwertigen Chrom enthält und wenn man auf diese Lösung einen Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd einwirken läßt, nur darf die Lösung keine fremden Kationen (außer H⁺-Ion) resp. Anionen enthalten, damit man das richtige Verhältnis bekommt.¹

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. Der Farbe nach soll das eine und dieselbe sein.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß in Gegenwart von H⁺-Ion und verschiedenen Wasserstoffsuperoxydkonzentrationen sich verschiedene, verschieden schnell zerfallende Überchromsäuren bilden, und zwar bei abnehmender H₂O₂-Konzentration immer mehr von der schneller zerfallenden, was das Auftreten des Minimums und

¹ Die Untersuchung dieser interessanten Verhältnisse wird fortgesetzt.

Maximums am Ende der Reaktion vielleicht erklären könnte. Doch möchte ich von der Aufstellung solcher vor der Hand rein spekulativen Hypothesen bis zur Auffindung weiterer experimenteller Anhaltspunkte absehen, ebenso wie von der Aufsuchung einer rein empirischen Formel, welche den oben beschriebenen Reaktionsverlauf wiedergäbe.¹

Eines steht bis jetzt fest, daß die Geschwindigkeit in jedem Augenblicke durch die anwesende Wasserstoffsuperoxydkonzentration eindeutig bestimmt wird und daß diese Geschwindigkeit *ceteris paribus* sehr empfindlich gegen H' bzw. OH' ist.

Als eine hübsche Illustration dieser Empfindlichkeit möchte ich noch zum Schluß erwähnen, daß man die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromate als Indikator in der Acidimetrie verwenden kann, abgesehen natürlich von der praktischen Bedeutung einer solchen Anwendung. Von SCHÖNBEIN² wurde schon beobachtet, daß die lasurblaue Farbe eines schwachsauren Gemisches von Überchromsäure und Wasserstoffsuperoxyd durch einen Tropfen Alkali in die violette (rotbraune?) übergeht und umgekehrt, welche Erscheinung RIESENFELD³ durch die Schwäche der Überchromsäuren erklärt hat.

Viel schärfer und theoretisch interessanter als dieser den gewöhnlichen Indikatoren analoge Umschlag ist aber folgender: Wie

¹ Die einfachste von mir abgeleitete Differentialgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k \left(\frac{c^3}{6} - \frac{nc^2}{2} + m \left(n - \frac{m}{2} \right) c \right),$$

welche die Bedingungen erfüllt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dc}{dt}$ bei gegebener Chromsäurekonzentration in eindeutig bestimmten Punkten der Abszisse (noch vorhandene Wasserstoffsuperoxydkonzentration $C_{H_2O_2}$) durch ein Minimum, einen Wendepunkt ($C_{H_2O_2} = n$) und durch ein Maximum ($C_{H_2O_2} = m$) geht, hat sich nicht als brauchbar zur Darstellung der Versuchsergebnisse gezeigt, was natürlich darauf hindeutet, daß die dabei gemachte Voraussetzung $\frac{d^2(-dc/dt)}{dc^2} = k(c-n)$ nicht die genügende ist, um den tatsächlichen Verlauf der Kurve (Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion von $C_{H_2O_2}$) wiederzugeben. Jede andere Beziehung $\frac{d^2(-dc/dt)}{dc^2} = k \cdot F(c-n) F(c)$ würde auch die Bedingung $\frac{d^2(-dc/dt)}{dc^2} = 0$, wenn $c = n$, erfüllen.

² *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 257.

³ Zur Kenntnis der Überchromsäuren und ihrer Salze, Habilitationsschrift, Freiburg 1906, S. 44.

ich in der ersten Mitteilung gezeigt habe, findet eine katalytische Zersetzung des Superoxyds bei verdünnten Kaliummonochromat-lösungen praktisch nicht statt und die hellgelbe Farbe des Monochromats bleibt beim Zusatz von viel H_2O_2 unverändert. Gießt man nun etwa 5 ccm eines solchen gelben Gemisches aus wenig Kaliummonochromat und relativ viel H_2O_2 in eine abgemessene Säurelösung (z. B. Salpetersäure), dann wird das Monochromat momentan reduziert, die Flüssigkeit ist grün, und es geht wieder keine Katalyse vor sich. Läßt man jetzt Alkali eintropfen, dann wird nach einer bestimmten Menge des Alkalizusatzes die Flüssigkeit, welche vorher trotz des schönen Farbenspieles an der Eintropfstelle beim Durchmischen noch immer grün blieb, auf einmal (aber noch nicht genügend scharf) rotbraun und die Katalyse setzt ein. Bei weiterem Eintropfen der Alkalilösung wird die rotbraune Farbe intensiver, die Katalyse energischer und dann färbt sich die Lösung plötzlich durch einen nächsten Tropfen Alkali hellgelb, wobei sofort die H_2O_2 -Zersetzung aufhört. Bei wiederholten Versuchen zeigt sich die dabei im ganzen verbrauchte Alkalimenge bis 0.5 % genau konstant und gleich derjenigen, welche verbraucht wird, wenn man dieselbe Menge Säure mit derselben Alkalilösung und Phenolphthalein als Indikator titriert (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Genommene Salpetersäure 0.1 norm. in ccm	Verbrauchte Natronlauge in ccm	Indikator
20	18.3	Katalyse d. Wasser- stoffsuperoxyds } durch Chromate
20	18.3	
30	27.5	
20	18.3	} Phenolphthalein
20	18.3	

Von dem katalytisch unwirksamen Monochromat ausgehend, kommt man durch den anderen katalytisch inaktiven Zustand (saure Lösung) und durch das schmale Gebiet starker Katalyse zu derselben hellgelben nichtreagierenden Monochromatlösung, und hierzu ist notwendig, daß die genommene Säure genau neutralisiert wird.

Schluss.

Die weitere Untersuchung des Mechanismus der oben beschriebenen Reaktion soll meine nächste Aufgabe sein.¹

Indessen gibt mir diese Reaktion schon jetzt die Veranlassung, auf ihre allgemeinere Bedeutung als Katalyse mit sichtlicher Zwischenverbindung zwischen Substrat und Katalysator, insbesondere bezüglich ihrer wenn auch vor der Hand rein formalen, Analogie mit sogenannten Fermentreaktionen hinzuweisen.

Die Fälle solcher mehr oder weniger ausführlich kinetisch untersuchter Fermentreaktionen werden immer zahlreicher und immer deutlicher treten die kinetischen Regelmäßigkeiten bei diesen Reaktionen hervor.

Die kinetische Eigentümlichkeit² der meisten Fermentreaktionen besteht darin, daß, während bei einem Überschusse von Ferment die Reaktion mehr oder weniger genau das monomolekulare Zeitgesetz ergibt, die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Überschusse von Substrat weniger mit dem Fortschreiten der Reaktion abnimmt, als proportional der Substratkonzentration d. h. als einer monomolekularen Reaktion entsprechend, und daß sie in manchen Fällen sogar scheinbar unabhängig von der vorhandenen Substratmenge ist.

Diese meistens nur angenäherten Regelmäßigkeiten werden von verschiedenen Autoren in Form von einzelnen, für die Fermentreaktionen angeblich „charakteristischen“ Sätzen zum Ausdruck gebracht, so z. B.: Wenn die Substratmenge ein Maximum übersteigt, dann ist die pro Zeiteinheit umgewandelte Menge, die Geschwindigkeit, nur der Enzymkonzentration proportional (DUCLAUX, TAMMANN, O'SULLIVAN und TOMPSON, ARMSTRONG, HENRI, TERBOINE u. a.³).

Bei gleicher Anfangsmenge des Substrats nähert sich mit abnehmender Fermentmenge die Kurve des Umsatzes (d. h. umgewandelte Substratmenge als Funktion der Zeit) immer

¹ Ich erlaube mir die Herren Fachgenossen darauf aufmerksam zu machen, daß ich mir die ausführliche analoge Untersuchung der Wasserstoff-superoxydkatalyse durch Molybdate, Wolframate, Vanadate u. a. ähnliche Verbindungen vorbehalten möchte.

² ARRHENIUS, *Immunochemie*, Leipzig 1907; vergl. auch EULER, *Zeitschr. physiol. Chem.* 52 (1907), 147 u. w.

³ ARRHENIUS l. c., S. 38—40.

mehr der geraden Linie.¹ Dann erscheint also der Umsatz proportional der Zeit, die Geschwindigkeit unabhängig von der Zeit.

Bei gleichbleibenden Fermentmengen nimmt der Umsatz in Prozenten der Substratkonzentration ausgedrückt mit Erhöhung der Substratmenge ab.²

Wenn man auch in der letzten Zeit im Anschluß an die Auffassung von BERZELIUS, SCHÖNBEIN und OSTWALD und von BREDIG'S Untersuchungen über „Anorganische Fermente“ und dank DUCLAUX, TAMMANN, ARRHENIUS u. a. die rein vitalistischen Theorien der Enzymwirkung fast allgemein verlassen hat, so werden doch noch jetzt die oben geschilderten kinetischen Eigentümlichkeiten der Fermentreaktionen für ein spezifisches Merkmal der Fermente gegenüber den anorganischen Katalysatoren gehalten, was seinen Grund vielleicht darin hat, daß solche eigentümliche Zeitgesetze, wie bei der Fermentwirkung, bei der anorganischen Katalyse, zumal im homogenen System, kaum bekannt sind. Zwar hatten BREDIG und MÜLLER VON BERNECK³ unter gewissen Umständen bei der „mikroheterogenen“ Platinkatalyse von alkalischem Wasserstoffsperoxyd ebenfalls bereits eine der Zeit einfach proportionale Umsatzmenge gefunden, aber auch im homogenen System dürften sich solche Fälle bei der so großen kinetischen Mannigfaltigkeit theoretisch wenigstens wohl finden lassen. So kann z. B. schon eine gewöhnliche Katalyse mit Selbstbeschleunigung unter Umständen die Möglichkeit eines solchen Reaktionsverlaufes, wie bei Fermenten, ergeben.⁴ Auch einer der einfachsten Spezialfälle der Folgereaktionen enthält die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Substrats, solange dasselbe im Überschusse ist, als eine Notwendigkeit.⁵

¹ ABDERHALDEN und MICHAELIS, *Zeitschr. physiol. Chem.* 52 (1907), 331.

² O. HERZOG, *Zeitschr. physiol. Chem.* 48 (1906), 366.

³ *Zeitschr. phys. Chem.* 31 (1899), 305.

⁴ Wenn nämlich die jeweilige Zunahme der Geschwindigkeit infolge von Selbstbeschleunigung (Autokatalyse) gerade ihre durch Abnahme der Substratkonzentration entstehende Verlangsamung kompensiert.

⁵ Wenn die erste aus zwei möglichen, nicht umkehrbaren Zwischenreaktionen zwischen dem im großen Überschusse vorhandenen Substrat und dem Katalysator relativ sehr schnell verläuft und die zweite relativ sehr langsam, dann ist die Konzentration des Zwischenproduktes eine konstante und folglich auch die dann allein bestimmende Geschwindigkeit seiner Zersetzung. Vergl. MELLOR, *Chemical statics and dynamics*. London 1904, p. 375. Vergl. auch MOUTON, Referat über den von BREDIG und BERNECK beobachteten Reaktionsverlauf der H_2O_2 -Zersetzung (siehe oben). *Ann. de l'Institut Pasteur* 14 (1900), 573.

Ein Fall von konstanter Geschwindigkeit, anscheinend unabhängig von der Substratkonzentration, ist von CAIN und NICOLL¹ auch bereits beobachtet worden.

Die in dieser Mitteilung beschriebene Reaktion, welche von den eben besprochenen Fällen sehr verschieden ist, stellt in bezug auf die Analogie mit den Fermentreaktionen insofern einen interessanten Fall dar, als bei dieser Reaktion der Einfluß der Reaktionsprodukte (Wasser) experimentell ausgeschlossen ist, der Verlauf der Reaktion jedoch auffallende Ähnlichkeit mit den Fermentreaktionen hat. Gewisse Stücke der Kurven in den Figg. 2, 3, 4 und 6 geben diese Ähnlichkeit am besten wieder. Auch aus meinen Versuchen bei dieser anorganischen Reaktion gehen nämlich die oben (S. 103 und 104) für die Fermente genannten Sätze mit derselben, allerdings nicht sehr großen Genauigkeit, gerade wie bei den Fermentreaktionen, hervor (vgl. S. 80). Abgesehen von dem vor dem Ende der Reaktion stattfindenden Ansteigen der Geschwindigkeit kann ich auch bei meiner Reaktion mit einem anorganischen Katalysator dasselbe, was EULER² speziell nur für die Fermente behauptet hat, sagen: „Ist die Substanz³ (Wasserstoffsperoxyd) im Überschusse, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr proportional der Enzymkonzentration (Chromsäurekonzentration, vgl. Fig. 6, Vorderäste der Kurven *b, c, d, e*); ist das Enzym im Überschusse vorhanden, so wird die Geschwindigkeit angenähert proportional der Substanzkonzentration“ (vgl. Fig. 2, 3, 4 und 6 die letzten Äste der Kurven). Selbst wenn es sich auch später zeigen sollte, daß die der homogenen Reaktion Wasserstoffsperoxyd-Chromsäure zugrunde liegenden Erscheinungen prinzipiell verschieden von denjenigen der Fermentreaktionen sind, mögen diese nun im heterogenen oder homogenen System verlaufen, so glaube ich doch berechtigt gewesen zu sein, diese auffallende kinetische Analogie hervorzuheben. Diese Analogie erschüttert die immer noch von manchen Autoren etwas künstlich angestrebte Unterscheidung zwischen der Wirkung der anorganischen Katalysatoren und der der Enzyme wieder an einem wesentlichen Punkte.

Erst eine ausführliche experimentelle Ausarbeitung exakt reproduzierbarer Fälle und ihre objektive theoretische Interpretierung werden zeigen, ob für die Erklärung der Fermentreaktionen

¹ *Journ. Chem. Soc.* 83 (1903), 206.

² *Zeitschr. physiol. Chem.* 52 (1907), 147.

³ Sollte wohl heißen „das Substrat“.

wirklich die Aufsuchung von Faktoren, welche bei gewöhnlichen Katalysatoren nicht auftreten, notwendig ist.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden zweiten Mitteilung wurde über die kinetische Untersuchung der Reaktion Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure berichtet.

1. Freie Chromsäure (ohne fremde Säuren) wird durch das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zum Teil zu Chromion reduziert; der übrig bleibende Teil der Chromsäure zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd katalytisch.

2. 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 (Tabelle 1).

3. Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds verläuft mit einem bis jetzt nicht bekannten, komplizierten, experimentell aber genau reproduzierbaren Zeitgesetze: so lange das Wasserstoffsuperoxyd im Überschusse vorhanden ist ($C_{H_2O_2} > 10 C_{CrO_3}$, $C_{CrO_3} =$ etwa 0.001 bis 0.005 Mol. pro Liter) ist die Geschwindigkeit seiner Zersetzung (die pro Zeiteinheit entwickelte Sauerstoffgasmenge) sehr wenig abhängig von der Zeit resp. von der vorhandenen H_2O_2 -Konzentration, indem die Geschwindigkeit nur ungefähr proportional der dritten Wurzel aus der abnehmenden Wasserstoffsuperoxydkonzentration abnimmt. Dann aber, wenn nur ca. 10 mal mehr Mole H_2O_2 als Mole angewandter katalysierender Chromsäure noch vorhanden, wenn etwa 90—95 % der angewandten H_2O_2 -Menge schon zersetzt sind, steigt die Geschwindigkeit sehr schnell auf das zwei- bis dreifache, um nach einem sehr scharfen Maximum ebenso schnell auf Null zu fallen, was mit der vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zusammenfällt (Fig. 1).

4. Bei einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd und konstanter Menge Chromsäure ist der relative Umsatz in gleichen Zeiten um so kleiner, je größer die Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds war (Fig. 2, Tab. 2).

5. Die Konzentrationen des im Reaktionsgemische noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds, bei welchen die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Reaktion das Minimum und gleich darauf das Maximum bildet, sind bei gegebener Chromsäure-

menge ganz bestimmte, von der Anfangskonzentration des Superoxyds unabhängige Punkte.

6. In jedem Momente der Katalyse ist ihre Geschwindigkeit bei konstanter Chromsäurekonzentration durch die im Reaktionsgemische vorhandene Wasserstoffsuperoxydkonzentration eindeutig bestimmt, wenn auch die gegebene Menge Chromsäurelösung schon mehreremal mehr oder weniger Wasserstoffsuperoxyd bis zu Ende zersetzt hatte (Figg. 3, 4 und 5).

7. Bei verschiedenen Chromsäurekonzentrationen gilt:

Die Geschwindigkeit im nahezu horizontalen Teile der Kurve (Geschwindigkeit als Funktion der H_2O_2 -Konzentration) ist ungefähr proportional der angewandten Chromsäuremenge.

Die noch vorhandene Wasserstoffsuperoxydkonzentration, bei welcher das Minimum (unscharf) resp. Maximum der Geschwindigkeit auftritt, ist ungefähr proportional der angewandten Chromsäurekonzentration (Fig. 6, Tabelle 3).

Auch bei verschiedenen Chromsäurekonzentrationen ist die Geschwindigkeit in jedem Augenblicke außer durch die angewandte Chromsäuremenge nur durch die vorhandene H_2O_2 -Konzentration vollständig definiert (vgl. 6).

8. Zwischen der in der ersten Mitteilung beschriebenen monomolekularen H_2O_2 -Katalyse durch das Dichromat und dem hier mitgeteilten merkwürdigen Zeitgesetze der Katalyse mit freier Chromsäure läßt sich auf verschiedene Weise der Übergang experimentell realisieren.

9. Die Eigentümlichkeiten der Katalyse Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure werden vor der Hand am plausibelsten, wenn man die Reversibilität der eventuellen momentanen Änderungen im Zustande des Katalysators unter dem Einflusse verschiedener Mengen des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds mit Hilfe von Zwischenverbindungen annimmt.

10. Diese Änderungen und dadurch auch der Reaktionsverlauf sind äußerst empfindlich gegen H^+ bzw. OH^- -Ion. Man könnte die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und Chromate als Indikator bei der Titration einer Säure mit Alkali benutzen (Tabelle 4, S. 102).

11. Die Katalyse Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure zeigt in ihrem kinetischen Verlaufe gewisse auffallende Analogien zu

den sogenannten Fermentreaktionen, worauf auch entsprechend hingewiesen wurde.

Die Untersuchung dieser Katalyse unter Aufsuchung analoger Fälle wird fortgesetzt.

Auch bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Prof. G. BREDIG für die Anregung und freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen innigsten Dank aussprechen.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1907.
