

Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze.

Dritte Mitteilung.

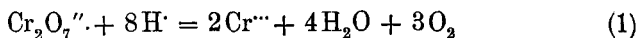
Von

EUGEN SPITALSKY.

Mit 2 Figuren im Text.

In meinen zwei ersten Mitteilungen „Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze“¹ wurde gezeigt, daß wir es hier mit einer katalytischen Reaktion zu tun haben, deren Verlauf in höchstem Grade von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt. Indem nun diese Empfindlichkeit der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds zu der Konzentration des Wasserstoffs und ihre Gesetzmäßigkeiten den Gegenstand der von mir vorgenommenen systematischen Untersuchung bilden und erst später nach der Zusammenstellung analoger Verhältnisse auch bei anderen Katalysatoren des H_2O_2 diskutiert werden sollen, will ich hier über die weiteren von mir gemachten Versuche berichten, die den Zweck hatten, die speziell bei der freien Chromsäure gefundenen eigentümlichen Verhältnisse näher zu verfolgen. Es wurde nämlich schon früher von mir gefunden, daß „die freie Chromsäure durch das Wasserstoffsuperoxyd zum Teil zu Chromion reduziert wird und daß der übrigbleibende Teil der Chromsäure das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzt; daß weiter der nach Ablauf der Reaktion reduzierte Teil der Chromsäure unabhängig von der angewandten Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds und nahezu unabhängig von der Konzentration der Chromsäure ist“.

Es ist natürlich ohne weiteres klar, daß die Unvollständigkeit der Chromsäurereduktion durch das reine neutrale Wasserstoffsuperoxyd von dem Mangel an Wasserstoffion herrührt, welches nach der für die Reduktion gültigen stöchiometrischen Ionengleichung



¹ Erste Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* 53, 184; zweite Mitteilung *Z. anorg. Chem.* 56, 72.

verbraucht wird. Aber eben deswegen verdiente diese Reduktion eine nähere Untersuchung, da hier die erste Vorbedingung eines chemischen Gleichgewichtes vorliegt, während andererseits der die Reduktion bedingende Stoff (das Wasserstoffsuperoxyd) in dem Endgleichgewichte nicht mehr auftritt, da er, wie gezeigt, katalytisch vollständig zersetzt wird.

Die nähere Untersuchung dieses Endgleichgewichtes bei der Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und seiner Beziehung zu der katalytischen Reaktion bildet nun den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

Es mußte in erster Linie mit einer möglichst genauen Methode untersucht werden, inwiefern der schon früher festgestellte Betrag der Reduktion der freien Chromsäure durch das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wirklich konstant und unabhängig von der Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds ist und durch welche Faktoren diese Reduktion geregelt wird. Die unten mitzuteilenden Versuche bestanden nun darin, daß man die Lösung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd reagieren ließ und nach Ablauf der Reaktion, wo das Wasserstoffsuperoxyd sicher vollständig zersetzt wurde, die übrigbleibende Lösung analysierte.

Es war von Bedeutung, daß diese analytischen Versuche in denselben Bedingungen ausgeführt werden, in welchen die Chromsäure als Katalysator untersucht wurde, d. h. in sehr verdünnten Lösungen. Dies war noch insofern vorteilhaft, als man dabei leichter den Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd variieren und groß genug machen konnte, ohne dessen besonders konzentrierte Lösungen anwenden zu müssen.

Dabei begegnete man aber der Schwierigkeit, solche sehr verdünnte Lösungen der Chromsäure genau zu analysieren.

Die analytische Methode.

In der Tat habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Student KONIKOFF ziemlich viel vergebliche Mühe darauf verloren, indem wir hofften, unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßregeln mit der unter gewöhnlichen Bedingungen wohl sehr genauen maßanalytischen Bestimmungsmethode der Chromsäure, nämlich mit der jodometrischen die gewünschte Genauigkeit zu erzielen. So genau bekanntlich die jodometrische Methode ist, wenn die Konzentration der Chromsäure nicht viel unter 0.1-mol. beträgt, so wenig zuverlässig ist sie dagegen bei Chromsäurelösungen von 0.01 und weniger Mol.

Die Reduktion der Chromsäure und die Jodausscheidung selbst bei sehr großem Überschufs an Jodkalium und Salzsäure verläuft nämlich in so verdünnten Lösungen der Chromsäure nur sehr langsam, andererseits machen aber auch die kleinsten Mengen des sich unter dem Einfluß von Luft und Licht ausscheidenden Jods im Vergleich mit seiner durch die Chromsäure ausgeschiedenen Menge schon einen relativ großen Fehler. Wir versuchten nun diesem Übelstande dadurch vorzubeugen, daß wir im Dunkeln arbeiteten und außerdem eine Jodkaliumlösung in Anwendung brachten, welche wir vorher von dem in ihr enthaltenen Sauerstoff dadurch befreit hatten, daß wir sie stark angesäuert in verschlossener Flasche am Licht stehen ließen und dann die nach einigen Tagen ausgeschiedene Menge Jod sehr vorsichtig mit einer verdünnten Lösung schwefliger Säure wieder reduzierten, und zwar machten wir auch diese Operation im dunklen Zimmer (vor einer elektrischen Lampe), wo wir auch alle übrigen Manipulationen außer der Endtitration in vollständiger Dunkelheit ausführten. Trotzdem wurden sehr schwankende, meist zu große Zahlen erhalten, mit denen wir uns nicht begnügen konnten.

Es wurden dann von mir auch die anderen Bestimmungsmethoden der Chromsäure ausprobiert, aber ohne einen größeren Erfolg zu ergeben.

Endlich ist es mir wohl gelungen, eine höchst genaue Methode zur Bestimmung sehr verdünnter Chromsäurelösungen zu finden, indem ich die zwischen der Chromsäure und arseniger Säure quantitativ verlaufende Reaktion mit der in der analytischen Praxis nur wenig angewandten Reaktion zwischen der arsenigen Säure und Kaliumbromat in stark salzsaurer Lösung miteinander kombinierte.

Die letzte Reaktion wurde einmal von GYÖRY¹ zu der maßanalytischen Bestimmung der arsenigen Säure und zwar mit bestem Erfolg angewendet, aber in verhältnismäßig konzentrierteren Lösungen, wo auch die jodometrische Bestimmung der arsenigen Säure (in schwach alkalischer Lösung) sehr gute Resultate liefert. Seitdem hat diese Methode überhaupt sehr wenig Berücksichtigung gefunden, während sie, meiner Meinung nach, eine besondere Aufmerksamkeit verdient, weil sie als eine Rücktitrationmethode in allen den Fällen der maßanalytischen Bestimmung oxydierender Stoffe Anwendung finden kann, wo die arsenige Säure in saurer Lösung als ein Reduzens quantitativ reagiert, und andererseits, weil diese Methode einen

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 32 (1893), 415.

in der analytischen Praxis sonst nicht bekannten sehr interessanten Fall repräsentiert, wo man als Indikator einen indifferenten Stoff (Methylorange) anwendet, der durch den allerkleinsten Überschuß des oxydierenden Stoffes (Kaliumbromat) zersetzt (entfärbt) wird, während er sich in Gegenwart des Reduktionsmittels (arsenige Säure), solange selbst die Spuren von demselben noch vorhanden sind, nicht oxydieren läßt.

Es hat sich nun bei uns gezeigt, daß die Reaktion zwischen der arsenigen Säure und Kaliumbromat in stark salzsaurer Lösung auch in äußerst verdünnten Lösungen dieser Stoffe (ca. 0.004-mol.) sehr schnell und quantitativ verläuft¹ und daß der Endpunkt der Reaktion, wo eben die letzten Spuren von arseniger Säure oxydiert sind, nach einiger Übung an der Entfärbung der Methylorange mit einer Genauigkeit bis 0.01 ccm abgelesen werden kann (bei der angegebenen Verdünnung!), so daß diese Methode vielleicht nur mit der unmittelbaren Titration von Jod mit Thiosulfat ihrer Schärfe nach verglichen werden kann.

Als ein Beispiel will ich die Zahlen anführen, die bei der mehrmaligen Titration von 10 ccm der 0.004-mol. Lösung arsenigsauren Natriums mit der entsprechenden Lösung von Kaliumbromat in Gegenwart von 25 ccm dreifach normaler Salzsäure erhalten wurden, nämlich: 18.92; 18.91; 18.92; 18.92 usw.

Wir haben übrigens gefunden, daß bei dieser Reaktion nicht nur das Methylorange als ein solcher oxydimetrischer Farbindikator Anwendung finden kann, sondern mit eben solcher Genauigkeit auch Indigolösung, welche ebenfalls durch ein Tröpfchen überschüssigen Kaliumbromats fast momentan entfärbt wird, während allerdings etwa zehn andere von uns geprüfte Farbstoffe sich als ungeeignet erwiesen haben, indem sie sich entweder schon früher oder am Ende viel zu langsam entfärbten.²

Weiter hat sich ergeben, daß auch die Reaktion zwischen Chromsäure und arseniger Säure in unseren sehr verdünnten Lösungen

¹ Die Reaktion zwischen arseniger Säure und Bromsäure an und für sich ist kinetisch von N. SCHLOFF, (Dissertation Moskau, S. 226), eingehend, als eine Reaktion mit Selbstbeschleunigung (Br' -Ion) untersucht worden. In unseren Bedingungen wurde die Reaktion offenbar durch das in großem Überschusse befindliche Cl' -Ion sehr stark beschleunigt.

² Vor einiger Zeit ist die Grörysche Methode auch von Herrn Prof. PAWLOFF (Techn. Hochschule Moskau) in Angriff genommen. Vgl. *J. russ. phys.-chem. Ges.* [2] 12, 65.

rasch genug quantitativ verläuft. Indem man zu einer sauren sehr verdünnten Lösung von Chromsäure die Lösung von arseniger Säure zufließen läßt, kann man unmittelbar sehen, daß die Chromsäurelösung allmählich entfärbt wird; diese Entfärbung ist aber nicht scharf und deutlich genug, um den Endpunkt der Reaktion anzeigen zu können.

Läßt man nun einen geringen Überschufs an arseniger Säure zufließen und titriert denselben nach 20—25 Minuten mit Kaliumbromat zurück, so erweisen sich auch die dabei in mehreren Versuchen erhaltenen Zahlen als auf 0.01 ccm konstant und dem genommenen Überschufs arseniger Säure proportional.

Das folgende Beispiel mag dies illustrieren. Um die etwaige Reduktion der Chromsäure durch die in sehr großem Überschuße genommene Salzsäure vollständig zu vermeiden, wurde zu der Chromsäurelösung immer zuerst die arsenige Säure und erst dann die Salzsäure zugegeben.

Tabelle 1.

Chromsäure	Salzsäure	As ₂ O ₃	KBrO ₃
10	30	30.0	2.10
10	30	30.0	2.10
10	30	30.0	2.10

Somit haben wir hier also eine höchst genaue Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Chromsäure, wobei sie gegenüber der jodometrischen außerdem auch den Vorzug der Schnelligkeit, Einfachheit und Billigkeit (Vermeidung des überschüssigen reinsten Jodkaliums) für sich hat.

Um nun bei dieser Gelegenheit auch noch die anderen Vorzüge dieser von mir kombinierten Methode anzuführen, will ich noch darauf hinweisen, daß auch die verdünntesten Lösungen von Kaliumbromat und von arseniger Säure sich bei uns als sehr gut haltbar erwiesen haben. So haben z. B. 10 ccm der oben erwähnten Kaliumbromatlösung Kubikzentimeter der Lösung von arsenigsaurem Natrium verbraucht:

28./V 09	—	19.82 ccm KBrO ₃
5./VIII. 09	—	19.82 „
20./X. 09	—	19.82 „

Grenzreduktion der freien Chromsäure.

Mit dieser recht genauen Methode wurden nun die weiter unten beschriebenen Versuche über die Reduktion der Chromsäure durch

das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd gemacht. Die Versuche selbst wurden in der Weise ausgeführt, daß man 10 ccm der untersuchten Chromsäurelösung mit 10 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung der gewünschten Konzentration zusammenbrachte, in einem Thermostat bei 25° die katalytische Reaktion zu Ende gehen ließ, dann zu der übrigbleibenden Lösung die genügende Menge arseniger Säure, darauf ca. 30 ccm 3fach norm. Salzsäurelösung zusetzte, und nach etwa 25 Minuten den Überschufs arseniger Säure mit Kaliumbromatlösung zurücktitrierte.

In der Tabelle 2 ist nun eine Reihe solcher Versuche zusammengestellt, in welchen bei konstanter Konzentration der Chromsäure die H_2O_2 -Konzentration variiert wurde. Es befinden sich:

in der ersten Spalte der Tabelle 2 — die Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds im Reaktionsgemische;

in der zweiten — die Anzahl Kubikzentimeter As_2O_3 , die für die Reduktion der von dem Wasserstoffsuperoxyd nicht reduzierten Chromsäure verbraucht wurden;

in der dritten — das Verhältnis der Zahlen der zweiten Spalte zu der Anzahl Kubikzentimeter As_2O_3 , die für die Reduktion der mit Wasserstoffsuperoxyd nicht reagierten Chromsäure (10 ccm) verbraucht wurden, multipliziert mit 100, d. h. die prozentische Menge der nach der Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd unreduziert gebliebenen Chromsäure;

in der vierten — die Supplemente von den vorhergehenden Zahlen bis 100, d. h. die prozentische Menge der von H_2O_2 reduzierten Chromsäure.

Auch diese Versuche erwiesen sich trotz der scheinbaren Kompliziertheit mehrerer aufeinander folgenden Reaktionen und Manipulationen als höchst zuverlässig und genau und ergaben bei mehrmaliger Wiederholung ebenfalls bis auf 0.01 ccm konstante Zahlen. Nur bei den Versuchen mit sehr kleinen Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds (bis 0.02-mol.) schwankten die am Ende erhaltenen Zahlen bis etwa 0.05 ccm As_2O_3 .

Es war bei diesen sehr feinen Bestimmungen von Bedeutung, daß nicht etwa während der Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und der ziemlich energischen Gasentwicklung auch Spuren der Chromsäurelösung durch Verspritzen verloren gehen. Auch in der Tat konnten wir so genaue Resultate, wie die in der Tabelle 2 angeführten, nicht erhalten, solange wir wenn auch in geräumigen und hohen Erlenmeyerkolben arbeiteten. Ich habe mir deswegen

Kölbchen von einer besonderen Form anfertigen lassen, welche sich auch ausgezeichnet bewährt haben.¹

Tabelle 2.

$C_{CrO_3} = 0.00543.$			
CH_2O_2	n. ccm As_2O_3	% Cr^{VI}	% Cr^{III}
0	27.80	100	0
0.0111	24.20	87.0	13.0
0.0166	23.77	85.5	14.5
0.0221	22.61	81.3	18.7
0.0308	21.50	77.3	22.7
0.0443	20.55	73.9	26.1
0.0616	20.30	73.0	27.0
0.1232	20.08	72.3	27.7
0.2464	19.92	71.7	28.3
0.311	19.93	71.7	28.3
0.622	19.91	71.8	28.2
1.244	19.92	71.7	28.3
2.448	19.92	71.7	28.3

Wie man nun aus der Tabelle 2 ersehen kann, wird der Betrag der reduzierten Chromsäure bei zunehmender Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds zuerst allmählich immer größer, bis bei etwa 0.2-molarer H_2O_2 -Lösung auf 0.00543 g mol. CrO_3 das Grenzverhältniss erreicht wird — 28.3%, welches sich dann bei der weiteren Vergrößerung der Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds selbst auf das zehnfache absolut nicht mehr ändert, trotzdem hier die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds das 500-fache der Chromkonzentration beträgt.

Es entsteht nun die Frage, durch welche Faktoren der Betrag der Reduktion in dem Gebiete geregelt wird, wo das Grenzverhältnis noch nicht erreicht wird —, ist die hier angewandte Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds an und für sich nicht genügend groß für die eventuell momentane Einstellung des Gleichgewichtes zwischen dem drei und sechswertigen Chrom, oder spielen vielmehr die Geschwindigkeitsverhältnisse die maßgebende Rolle, etwa in dem Sinne, daß die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure im Vergleich zu der Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nicht groß genug ist, damit der Grenzbetrag der Reduktion erreicht wird, bis das sämtliche Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzt wird?

¹ Ihre kurze Beschreibung erscheint demnächst in der Chemiker-Zeitung.

Um nun auf diese Frage eine direkte experimentelle Antwort zu bekommen, wurden die folgenden Versuche gemacht. Es wurden, wie vorher, 10 ccm einer Chromsäurelösung mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zusammengebracht und zwar so, daß die Konzentrationen im Reaktionsgemische resp. 0.00543 CrO_3 und 0.0247 H_2O_2 waren. Nach Ablauf der katalytischen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch, wie immer, analysiert. In einer anderen genau ebenso zusammengebrachten Portion wurden nach der vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu derselben Flüssigkeit noch 2 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt, so daß seine Konzentration wieder gleich 0.0206 war. Nach vollständiger Zersetzung auch dieses neuhinzugefügten Wasserstoffsuperoxyds wurde nun auch diese Lösung analysiert. Es war also in keinem Falle die maximale Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds größer, als 0.0247-mol., während aber durch das zweimalige Reagierenlassen die Chromsäurelösung eine längere Zeit in Gemeinschaft mit H_2O_2 gehalten wurde. Die in der Tabelle 3 enthaltenen Resultate zeigen nun, daß dadurch die prozentische Menge des in der ersten Portion reduzierten Chroms größer geworden ist.

Tabelle 3.

CH_3O_2	ccm As_2O_3	% Cr ^{III}
0	27.8	0
0.0247	22.18	20.2
0.0247	22.16	
0.0247 + 0.0206	20.48	26.3
0.0247 + 0.0206	20.51	

Es war also nicht die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds selbst für die Erreichung des Grenzverhältnisses etwa ungenügend, sondern es kam nur auf die relative Geschwindigkeit der reduzierenden Reaktion an.

Jedoch zeigen wieder die Zahlen der Tabelle 2, daß dieses Geschwindigkeitsspiel nur bei ungenügend großen Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds einen Einfluß auf das Endverhältnis der Chromreduktion ausüben kann.

Es war nicht überflüssig, sich auch noch experimentell zu überzeugen, daß das sich einstellende Grenzverhältnis auch in dem Falle nicht mehr verschoben wird, wenn eine und dieselbe Menge Chromsäure nicht ein Mal, sondern mehrere Male nacheinander relativ sehr große Mengen Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Tabelle 4

zeigt, daß dies bis auf die Empfindlichkeitsgrenzen der angewandten sehr empfindlichen analytischen Methode nicht der Fall ist.

Tabelle 4.

$C_{H_2O_2}$	ccm As_2O_3	% Cr^{III}
0	27.98	0
0.80	20.06	28.3
0.80 + 0.48	20.08	
0.80 + 0.48	20.05	28.3
0.80 + 0.48 + 0.46	20.08	
0.80 + 0.48 + 0.46	20.07	28.3

Somit kann, glaube ich, als endgültig bewiesen betrachtet werden, daß die Reduktion der freien Chromsäure (ohne fremde Säure) durch das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wohl mit einer endlichen, aber mit einer im Vergleich zu der Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter denselben Bedingungen relativ sehr großen Geschwindigkeit verläuft, so daß bei der Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds, die nicht kleiner ist, als 0.2 mol. auf 0.0054 mol. CrO_3 , die Reduktion der Chromsäure ganz genügend Zeit findet, um zu dem Grenzbetrage zu gelangen.

Es ist natürlich klar, daß bei größeren Anfangskonzentrationen des H_2O_2 die relative Geschwindigkeit der Reduktion noch mehr steigen muß, da ja diese Reaktion sicher von einer höheren als der ersten Ordnung sein muß, während bei der katalytischen Reaktion, wie gezeigt,¹ die Geschwindigkeit viel weniger, als einfach proportional der Konzentration des H_2O_2 sinkt und steigt.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann auch die Betrachtung des Farbwechsels beim Zusammengießen von Wasserstoffsuperoxyd und freier Chromsäure ihre zu demselben Resultat führende Beweiskraft erhalten.

Es nimmt nämlich dabei die Lösung die wohlbekannte blaue Farbe an, die sich aber, wie schon früher von mir beschrieben, nur 1—2 Minuten lang hält und dann in die für die katalytische Zersetzung des H_2O_2 durch Chromate charakteristische rotbraune² Farbe übergeht. Man kann nun beobachten, daß diese blaue Farbe sich um so weniger hält, je größer der Überschufs von Wasserstoff-

¹ Zweite Mitteilg. S. 81.

² Die man vielleicht auch als rot-violette bezeichnen kann.

superoxyd genommen wird. Außerdem erscheint die genannte blaue Farbe überhaupt nicht mehr, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd zu der Chromsäure zusetzt, welche schon ein Mal mit einem Überschufs desselben reagiert hat.

Aus alledem können wir folgern, daß die blaue Farbe eben der Reduktionsreaktion der Chromsäure angehört, die unter Zwischenbildung der blauen Perchromsäure vor sich geht, der man nach RIESENFELDS¹ Ergebnissen die Zusammensetzung H_3CrO_8 zuschreiben soll und die unter Bildung von Chromion in Wasser und Sauerstoff zerfällt; daß weiter diese Reduktionsreaktion nur am Anfang (höchstens 2—3 Minuten) der unter Umständen 4 bis 10 Stunden lang andauernden katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit dieser parallel verläuft und daß endlich alle die von mir beschriebenen kinetischen Eigentümlichkeiten der katalytischen Zersetzung des H_2O_2 durch freie Chromsäure in dem Mechanismus dieser eben rein katalytischen Reaktion liegen und durch keine Nebenreaktionen oder sonst irgendwelche den Zustand des Katalysators ändernden Vorgänge bedingt werden.

Erreichung des Endgleichgewichtes auch von der anderen Seite her.

Es ist von mir schon in meiner zweiten Mitteilung die Vermutung ausgesprochen worden, daß sich das nach der Reaktion mit einem Überschusse von Wasserstoffsuperoxyd einstellende Endverhältnis zwischen den beiden Wertigkeitsstufen des Chroms als ein besonderer Fall eines dynamischen Gleichgewichtes betrachten läßt, wobei qualitativ angeführt wurde, daß dasselbe Endverhältnis auch von der entgegengesetzten Seite her offenbar zu erreichen ist.

Es seien nun im folgenden die Versuche beschrieben, die diese Vermutung einwandfrei nachweisen.

Es handelte sich zuerst darum, eine Lösung herzustellen, die von vornherein relativ mehr dreiwertigen Chroms enthält, als es dem zu untersuchenden Endgleichgewichte entspricht.

Damit aber die in diesem Falle nach der Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd zu erwartenden Resultate mit denen bei der freien Chromsäure erhaltenen unmittelbar vergleichbar sind, mußte man auch hier von einer Lösung ausgehen, die außer dem Chrom in der einen oder anderen Valenz und außer den Dissoziationselementen des

¹ E. RIESENFELD, Berichte der Naturf. Ges. Freiburg i. Br. 17 (1906), 32.

Wassers keine fremden Substanzen mehr enthält. Eine solche Lösung könnte man durch Auflösung des reinen Chromhydroxyds in der Lösung freier Chromsäure erhalten. Dabei begegnete man aber der Schwierigkeit, ganz reines (katalytisch reines) von der Mutterlauge befreites und in der Chromsäure leicht lösliches Chromhydroxyd herzustellen.

Ebensowenig erfolgreich verlief auch die elektrolytische Reduktion der freien Chromsäure, denn bei der Elektrolyse derselben auch mit kleinsten Stromdichten an platinieren Platinen Elektroden setzte die Wasserstoffentwicklung immer ein, bevor der gewünschte Betrag der Chromsäure kathodisch reduziert werden konnte.

Als die am besten zum Ziele führende Methode erwies sich am Ende die Behandlung einer äußerst konzentrierten Chromsäurelösung mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd. Während nämlich, wie ich schon früher¹ gezeigt habe, die relative Menge der Chromsäure, welche durch das überschüssige H_2O_2 reduziert werden kann, von der Konzentration der Chromsäure bei nicht zu großer Variation derselben nur sehr wenig abhängt, ändert sich das zu erzielende Endgleichgewicht in sehr konzentrierten Chromsäurelösungen doch beträchtlich und zwar in der Richtung der zunehmenden Reduktion. Indem man nun auf das mit Wasser nur schwach befeuchtete Chromsäureanhydrid das konzentrierte (30%) Wasserstoffsuperoxyd vorsichtig tropfen läßt, kann man schließlich bis gegen 38% der Chromsäure reduzieren, wobei das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd momentan und vollständig zersetzt wird, so daß man nach dem Verdünnen die gewünschte Lösung in sehr reinem Zustande erhalten kann.

Auf diese Weise wurden von mir die in den zu beschreibenden Versuchen angewandten „Chromgemische“ mit 37—38% Chromoxyd hergestellt.

Nach gehörigem Verdünnen wurden dann diese Lösungen sorgfältig sowohl in bezug auf die Chromsäure, als auch in bezug auf das Gesamtchrom analysiert und durch nochmaliges Verdünnen auf dieselbe Gesamtchromkonzentration eingestellt, welche die in den vorher beschriebenen Versuchen angewandten Lösungen freier Chromsäure besaßen.

Zur Kontrolle wurden auch diese verdünnten Lösungen vollständig analysiert, wobei die für die Bestimmung des Gesamtchroms

¹ Zweite Mittlg. S. 80.

notwendige vorherige Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure wieder durch das Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung unter starkem Kochen der Lösung zwecks vollständiger Zersetzung des überschüssigen H_2O_2 bewerkstelligt wurde, welche Methode als die beste in Betracht der nachherigen Titration der Lösung gelten kann.

Auch bei diesem längeren Kochen der stark gasenden und verspritzenden nachher quantitativ zu analysierenden Flüssigkeit haben sich die oben erwähnten Kölbchen sehr gut bewährt.

Die Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd wurden hier auf dieselbe Weise ausgeführt, wie bei den im vorigen Kapitel beschriebenen, nur dafs hier statt Chromsäurelösung die Chromigemischlösungen angewendet wurden.

In der Tabelle 5 sind die dabei erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 5.

Gesamtchromkonzentration im Reaktionsgemische = 0.00542 g.-At. Chrom, welche nach vorheriger Oxydation 27.73 cem As_2O_3 verbrauchen.

CH_2O_2	cem As_2O_3	% Cr^{III}
0	17.30	37.6
0.0306	18.35	33.8
0.0612	18.56	33.1
0.1224	19.00	31.5
0.2448	19.55	29.5
0.311	19.67	29.1
0.622	19.86	28.4
1.244	19.88	28.3
2.488	19.88	28.3

Wie man nun sieht, wird das Chromigemisch mit mehr als 28.3% Chromion durch das Wasserstoffsuperoxyd wieder zurückeroxydiert und zwar nimmt der so oxydierte Teil mit zunehmender Anfangskonzentration des H_2O_2 zuerst immer zu, bis schliesslich ganz genau dasselbe Verhältnis zwischen dem drei- und sechswertigen Chrom erreicht wird, wie es sich auch bei analoger Behandlung der freien Chromsäure einstellt.

Auch hier wurde von mir experimentell nachgewiesen, dafs bei den für die Erreichung des Endgleichgewichtes ungenügend grossen Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds das Endgleichgewicht nicht erreicht wird, weil die Geschwindigkeit der Oxydation (in diesem Falle) im Vergleich mit der in denselben Bedingungen ver-

laufenden katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nicht genügend grofs ist, wie es die Versuche, welche analog denen der Tabelle 3 ausgeführt wurden und hier in der Tabelle 6 zusammengestellt sind, zeigen.

Tabelle 6.

Gesamtchromkonzentration = 0.00541 g Cr, die nach vorheriger Oxydation 27.65 ccm As_2O_3 verbrauchen.

CH_2O_2	ccm As_2O_3	% Cr ^{III}
0	17.66	37.6
0.0263	18.24	34.0
0.0263 + 0.0222	18.62	32.7
0.0263 + 0.0222	18.62	
0.0263 + 0.0222 + 0.0219	18.86	31.7
0.0263 + 0.0222 + 0.0219	18.87	

Andererseits wurde gezeigt, dafs das auch von dieser Seite her einmal eingestellte Endgleichgewicht absolut nicht mehr geändert wird, wenn man es wiederholt mit beträchtlichem Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd reagieren läfst, wie es die Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

Gesamtchromkonzentration = 0.00541 g. Nach vorherigen Oxydation verbraucht 27.65 ccm As_2O_3 .

CH_2O_2	ccm As_2O_3	% Cr ^{III}
0	17.66	37.6
0.80	19.81	28.3
0.80 + 0.80	19.82	28.3

Der Anschaulichkeit halber sind die Resultate der Tabellen 2 und 5 in der Fig. 1 in Gestalt von Kurven aufgetragen, wobei die Werte der Abszissenachse die Anfangskonzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds darstellen, mit denen die untersuchte Chromsäure (Kurve *a*) bzw. Chromigemischlösung (Kurve *b*) behandelt wurde, und die der Ordinatenachse — den prozentischen Gehalt der Gleichgewichtslösung an dreiwertigem Chrom.

Man sieht, dafs die der Oxydation entsprechende Kurve *b* etwas später dem horizontalen Teile sich nähert, als die Reduktionskurve *a*, dann aber längs dem gröfsten Teil der Abszissenachse die beiden Kurven absolut identisch verlaufen. Es kann nunmehr kein Zweifel darüber bestehen, dafs wir hier eine gesetzmässige Beziehung

vor uns haben, die eine Art dynamischen von beiden entgegengesetzten Seiten genau zu erreichenden Gleichgewichts repräsentiert.

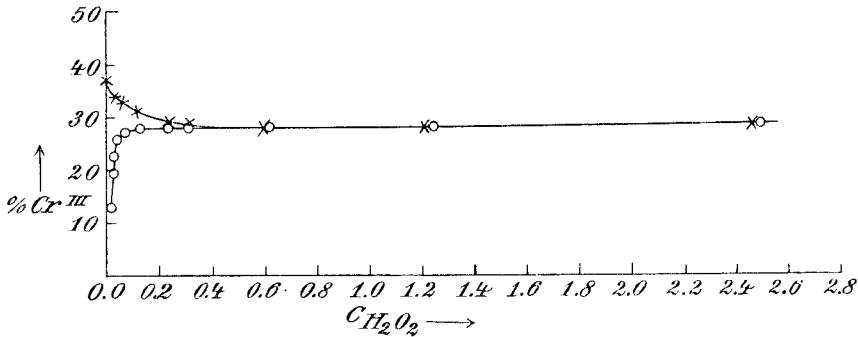
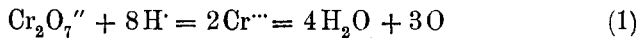


Fig. 1.

Die H-Ionkonzentration in den Endgleichgewichtslösungen.

Die Unvollständigkeit der beschriebenen Chromsäurereduktion liegt, wie gesagt, an dem Mangel des dabei zu verbrauchenden Wasserstoffions. Nach der entsprechenden stöchiometrischen Ionen-gleichung



werden auf jedes Grammatom reduzierten Chroms 4 Grammion Wasserstoff verbraucht. Daraus folgt aber noch lange nicht, daß die Reduktion eben bis zum vollständigen Verbrauch des H-Ions fortschreiten muß oder daß sie auch nicht etwa viel weiter vor sich gehen kann. Wir wissen dank Arbeiten von PETERS, FREDENHAGEN u. a., daß die H-Ion- bzw. OH-Ionkonzentration in entsprechender Potenz als ein die freie Energie der Reaktion mitbestimmender Faktor in den Gleichgewichtsgleichungen der meisten Oxydations-Reduktionsreaktionen teilnimmt und daß folglich der Betrag, bis zu welchem das H-Ion bei einer Reduktion z. B. verbraucht wird, nur von der Reduktionsenergie des entsprechenden Stoffes abhängt.

In unserem Falle weichen die Verhältnisse insofern von den gewöhnlichen Gleichgewichtsverhältnissen ab, als hier der die Reduktion bedingende Stoff — das Wasserstoffsuperoxyd — in dem Endgleichgewicht selbst nicht auftritt, da es vorher katalytisch vollständig zersetzt wird. Es liegt jedoch nahe, auf Grund der im vorigen Kapitel beschriebenen Erreichung der Endbeziehung von beiden entgegengesetzten Seiten her zu schließen, daß sich in diesem

Fälle wenigstens die allgemeinsten Gesetze der Gleichgewichtslehre werden anwenden lassen.

Es war daher von großem Interesse, die in den untersuchten Gleichgewichtslösungen zurückbleibende Konzentration des Wasserstoffs experimentell zu bestimmen. Allerdings könnte man dieselbe mit Hilfe des oben analytisch festgestellten Betrages der Chromreduktion und auf Grund der stöchiometrischen Beziehung 1 leicht berechnen, aber nur für den Fall, wenn das resultierende dreiwertige Chrom auch in der Tat, wie in der Gleichung 1 angenommen, vollständig dissoziiert und nicht etwa hydrolysiert wäre. Eine annähernde Ausrechnung zeigt jedoch, daß hier ein beträchtlicher Hydrolysegrad vorliegen muß, denn sonst sollten unsere Gleichgewichtslösungen vielmehr alkalisch reagieren.

Die Bestimmung der H-Ionkonzentration ist nun von mir in derselben Weise ausgeführt worden, wie es in meiner Publikation „Über den Zustand der Chromate“¹ ausführlich beschrieben ist.

Es wurden 20 ccm einer nach der Reaktion mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd resultierenden Chromgemischlösung in dem kinetischen Kölbchen mit 10 ccm ca. 2% iger Lösung des Diazoessigesters zusammengebracht und dann nach der Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffentwicklung die H-Ionkonzentration der untersuchten Lösung berechnet. Durch Multiplikation mit 1,5 sind dann die Werte für die H-Ionkonzentration in der Gleichgewichtslösung selbst vor dem Mischen mit Diazoessigester erhalten worden.²

In der Tabelle 8 sind nun derartige Versuche zusammengestellt.

Tabelle 8.

CCrO_3	CH_2O_2	CH
0.00332	1.667	0.00053
0.00332	1.667	0.00050
0.00384	0.220	0.00059
0.00384	0.500	0.00060
0.00384	0.450	0.00059

In der ersten Spalte der Tabelle befindet sich die ursprüngliche Konzentration der Chromsäure, d. h. die Gesamtchromkonzentration nach der Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd.

In der zweiten — die Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds, deren Wirkung die Chromsäurelösung ausgesetzt wurde.

¹ Z. anorg. Chem. 54, 265.

² Hierbei ist angenähert vorausgesetzt, daß durch Verdünnen mit 10 ccm Diazolösung keine erhebliche Gleichgewichtsverschiebung eintritt.

In der dritten — die nach der Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd, wie beschrieben, bestimmte Konzentration des Wasserstoffions.

Wie man sieht, wird bei der Reduktion der Chromsäure durch das Wasserstoffsuperoxyd das Wasserstoffion nicht etwa vollständig verbraucht, sondern es bleibt vielmehr eine meßbare Menge davon (ca. 15.4% der ursprünglichen) in der Gleichgewichtslösung übrig. Die oben ausgesprochene Vermutung über den Gleichgewichtscharakter des nach der Reaktion mit H_2O_2 verbleibenden Konzentrationsverhältnisses der beiden Chromvalenzen, sowie der H -Ionkonzentration wird also auch von dieser Seite her bestätigt, welches die Ursachen dieses Gleichgewichtszustandes, ob rein energetisch oder vielmehr kinetisch, auch sein mögen.

Die Grenzreduktion der Chromsäure bei variabler Anfangskonzentration des H -Ions.

Es lag nun nahe, die Grenzverhältnisse in dem zum Teil reduzierten Katalysator vom Standpunkte der vermuteten Gleichgewichtsbeziehung bei variabler Anfangskonzentration des H -Ions und konstanter Konzentration des Chroms zu untersuchen, um auf diese Weise zwischen den untereinander sehr verschiedenen Einzelkonzentrationen der Gleichgewichtskomponente eventuell eine konstante Gleichgewichtsbeziehung auf rechnerischem Wege feststellen zu können.

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt, die sich nur durch ihren H -Ionengehalt voneinander unterschieden. Die Lösungen mit einem geringeren Gehalt an H -Ion als in freier Chromsäure wurden erhalten durch das Vermischen zweier in bezug auf Chromatome gleich konzentrierten Lösungen von Chromsäure und von Kaliumbichromat in verschiedenen Verhältnissen, diejenigen mit einem größeren H -Iongehalt — durch Zugabe sehr verdünnter Salpetersäurelösung. Die Lösungen wurden dann, wie immer, der Wirkung eines genügend großen Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd ausgesetzt und nach dessen vollständiger Zersetzung analysiert.

Die Resultate dieser in Gemeinschaft mit Herrn Student MINAEFF ausgeführten Versuche befinden sich in der Tabelle 9.

Die bei der Wiederholung der einzelnen Versuche erhaltenen Zahlen zeigten auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Nur bei reinem Kaliumbichromat (die H -Ionkonzentration angenommen gleich 0) sind etwas schwankende Resultate erhalten worden, was wahrscheinlich dadurch bedingt ist, daß in diesem Falle die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung des H_2O_2 im Vergleich

Tabelle 9.

C_{Cr}	C_{H^+}	ccm As_2O_3	% Cr^{III}
0.00545	0	27.1	2.0
0.00545	0.00182	25.25	8.7
0.00545	0.00354	22.68	18.0
0.00547	0.00547	20.02	28.5
0.00547	0.00783	17.87	36.15
0.00547	0.00818	15.77	43.65
0.00547	0.01089	11.90	57.5

C_{H^+} bedeutet die Anfangskonzentration des H^+ -Ions.

mit der wegen der äußerst kleinen H^+ -Ionkonzentration sehr langsam gehenden Reduktionsreaktion viel zu groß ist, so daß auch die Anfangsverhältnisse beim Zusammenmischen der Lösungen eine gewisse Rolle spielen.

Wie man sieht, steigt die Menge des reduzierten Chrms mit zunehmender Anfangskonzentration des Wasserstoffions beträchtlich an.

Aus den so erhaltenen Zahlen habe ich nun versucht, die Werte von Einzelkonzentrationen der in den Endgleichgewichtslösungen eventuell auftretenden Ionen, wie $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, H^+ und Cr^{III} zu ermitteln und zwar führte ich die Rechnung aus einerseits mit Hilfe der aus den Versuchen der Tabelle 8 bestimmten Anzahl Gramm-Ion Wasserstoff, die pro ein Grammatom reduzierten Chrms verbraucht werden,¹ andererseits auf Grund der schon früher von mir festgestellten quantitativen Beziehungen betreffend die hydrolytischen Gleichgewichtsverhältnisse verschiedener chromsauren Ionen.²

¹ Es berechnete sich diese aus den in der Tabelle 8 angeführten Resultaten zu genau 3 (anstatt 4 nach der Gleichung 1). Davon, daß dieser scheinbare Widerspruch von der Hydrolyse des dreiwertigen Chrms herrührt, habe ich mich mit Herrn Stud. STOJUNIN experimentell überzeugt, indem wir einige H^+ -Ionkonzentrationsbestimmungen ausgeführt haben, die denen der Tabelle 8 ganz analog waren, nur daß wir die zu untersuchende Chromsäurelösung noch dreimal verdünnter genommen haben. Da der Hydrolysegrad des resultierenden Chromsalzes mit der Verdünnung steigen muß, so war zu erwarten, daß in dieser verdünnteren Chromsäurelösung die nach der Reaktion mit H_2O_2 zurückbleibende H^+ -Ionkonzentration relativ höher sein wird, als in den konzentrierteren. Die Versuche, die untereinander auch hier gut übereinstimmten, haben nun dies wohl bestätigt, indem wir hier nach der Reaktion mit H_2O_2 schon ca. 27 % anstatt 15.4 % H^+ -Ion zurückfanden.

² l. c. — Die Gleichgewichtskonstanten verschiedener Hydrolysestufen chromsaurer Ionen sind später von SHERRILL, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), Nr. 12, und insbesondere von K. BECK und STEGMÜLLER, *Arbb. Kais. Gesundh.-Amt* **34** (1910), 446, aus meinen experimentellen Daten, sowie aus eigenen Bestimmungen genannter Autoren zum Teil genauer berechnet, wobei u. a. die in meinen quantitativen Gleichgewichtsformeln wohl präzisierter, aber nicht deutlich genug hervorgehobene Bedeutung des $HCrO_4^-$ -Ions mehr zu Tage getreten ist.

Ich konnte jedoch auf diese Weise vorderhand zu keinem definitiven Ergebnis gelangen, indem ich in bestem Falle für die Beziehung $\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7'')(\text{H})^6}{(\text{Cr}''')^2} = K$ in den vier letzten Versuchen der Tabelle 9 respektive die Werte $5 \cdot 10^{-26}$, $5.7 \cdot 10^{-26}$, $7.3 \cdot 10^{-26}$ und 26.10^{-26} der Konstante K erhielt.

Wir haben dann versucht, die Existenz einer Gleichgewichtsbeziehung auch noch auf direktem experimentellen Wege nachzuweisen und zwar durch Prüfung unserer Grenzlösungen auf Gleichheit ihrer osmotischen Oxydationsdrücke, die ja durch die Existenz der vermuteten Beziehung bedingt sein sollte.

Die bis jetzt erhaltenen Resultate führten jedoch auch hier nicht zur Entscheidung der Frage. Die gefundenen Potentialunterschiede waren einerseits in der Tat viel kleiner, als die für die entsprechenden Konzentrationsketten nach den Unterschieden ihrer Zusammensetzung in bezug auf das den Potentialunterschied bestimmende Konzentrationsverhältnis $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7''}{(\text{Cr}''')^2}$ (ohne Berücksichtigung der H-Ionenkonzentration) berechneten, andererseits aber in einzelnen Fällen wohl etwas zu groß, um nur als Potentialunterschiede an der Flüssigkeitsgrenze betrachtet zu werden.

Diese interessanten Verhältnisse sowohl bei Chromsäure, als auch besonders bei anderen Katalysatoren des Wasserstoffsuperoxyds, wo die Oxydationspotentiale eventuell leichter und genauer als bei Chromsäure werden zu messen sein, werden von mir noch weiter studiert.

Die Unabhängigkeit der Wasserstoffsuperoxydkatalyse von dem Anfangszustand des Katalysators.

Die oben geschilderte Grenzreduktion der Chromsäure sowie Grenzoxydation des Chromigemisches mit der sie begleitenden katalytischen Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds ist nichts anderes, als eine Anpassung des Katalysators an die von ihm katalysierte Reaktion. Wenn nun diese Anpassungsreaktion gleich am Anfang der katalytischen Reaktion relativ sehr schnell verläuft, so kann sich daraus eine sehr interessante Eigenschaft der hier diskutierten Katalyse ergeben, daß es nämlich in bezug auf den kinetischen Verlauf der Katalyse gleichgültig ist, in welchem Zustande (Wertigkeitsstufe) der Katalysator ursprünglich genommen wird.

Zum Teil geht dies schon aus meinen früheren Versuchen hervor, wo ich zeigte, daß man ganz identische Geschwindigkeits-

kurven erhält, wenn man als Katalysator freie Chromsäure verwendet oder dieselbe, nachdem sie schon einmal mit Wasserstoff-superoxyd reagiert hat¹ und bis zu dem oben festgestellten Grenzbetrage (28.3%) reduziert ist.

Es blieb noch nachzusehen, wie sich in diesem Sinne die oben bei den analytischen Versuchen gebrauchten Chromigemischlösungen verhalten werden, die schon von vornherein 37.6% ihres Chroms als Chromoxyd enthalten.

Zu diesem Zwecke wurden von mir folgende kinetischen Versuche gemacht, die die gemachte Vermutung auf das genaueste bestätigen. Es wurde als Katalysator einerseits die freie Chromsäure, anderseits eine in bezug auf das Gesamtchrom gleich konzentrierte Chromigemischlösung genommen und die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion, wie immer, gemessen. Die wiederholt ausgeführten Versuche ergaben untereinander eine sehr gute Übereinstimmung, wenn bei der Bereitung des Chromigemisches die peinlichste Sauberkeit beobachtet wurde.

In der Tabelle 10 sind als Beispiel zwei solche Versuche angeführt, wobei der Anschaulichkeit halber in gleichen Zeilen die in jedem Versuche ungefähr zu den gleichen Momenten vom Anfang der Reaktion ab gehörenden Werte der Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration des H_2O_2 nebeneinander gestellt sind.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der Geschwindigkeitswerte in beiden Versuchen außer in der ersten Zeit, wo in einem Versuche die Reduktion der Chromsäure — in dem anderen, umgekehrt — die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure neben der Katalyse vor sich geht, eine auffallende, besonders wenn man berücksichtigt, daß es sich hier um die unmittelbaren Werte der Reaktionsgeschwindigkeit handelt.

Daß diese Übereinstimmung der Geschwindigkeitswerte bei korrespondierenden Konzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds nicht nur in dem ersten (größten) Teile der Reaktion, wo die Geschwindigkeit sich nur sehr wenig mit der Konzentration des H_2O_2 ändert, sondern auch am Ende der Reaktion, wo diese Abhängigkeit wegen der Maximumsbildung höchst empfindlich ist, eine so gute ist, zeigen die in Fig. 2 aufgetragenen beiden Kurven, die den zweiten Teil der Reaktion bei denselben zwei Versuchen wiedergeben.

¹ Zweite Mittlg. S. 87.

Tabelle 10.

Katalysat.: freie Chromsäure 0.00298 g- At. Cr.			Katalysat.: „Chromigemisch“ 0.00297 g- At. Cr: davon 0.00186 g-At. als Chrom- säure, 0.00111 (37.6 %) als Cr_2O_3 .		
t	CH_2O_2	$\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$	t	CH_2O_2	$\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$
6	1392.9	412	5	1376.7	538
11	1371.3	458	10	1350.9	492
21	1335.5	487	20	1314.8	475
41	1236.4	497	40	1221.5	466
61	1121.7	483	60	1128.5	462
81	1043.6	466	80	1036.5	456
101	949.1	457	100	946.1	448
121	861.5	445	120	857.7	439
141	774.4	429	140	771.6	424
162	687.5	415	161	685.5	411
181	607.7	406	180	606.1	402
202	526.2	392	201	524.9	391
211	487.3	383	210	486.2	381
231	414.0	367	230	413.2	365
251	341.6	353	250	341.2	350
271	273.0	335	270	272.9	333
291	208.3	312	290	208.5	308
311	148.7	283	310	149.2	281
321	121.2	266	320	121.0	264
331	95.5	248	330	96.5	246
336	77.3	232	335	78.3	234
341	65.8	228	340	66.8	228
346	54.1	240	345	55.2	238
351	40.3	310	350	41.7	302
353	27.7	493	352	29.5	468
356	15.4	488	355	17.2	509
358	6.1	200	357	7.3	223
366	2.4	44	365	3.1	49
396	0.3	2	395	0.6	4

Es ist also für den kinetischen Verlauf dieser rein katalytischen Reaktion absolut gleichgültig, in welcher Oxydationsstufe der Katalysator vor der Reaktion vorliegt, da er durch dieselbe von selbst so reguliert wird, daß seine katalytische Wirkung unabhängig vom Anfangszustand immer eine und dieselbe ist.

Diese Unabhängigkeit der katalytischen Wirkung von dem Anfangszustand des Katalysators bietet insofern ein besonderes Interesse, als diese Frage in der Literatur schon mehrmals disku-

tiert wurde, und zwar gab zuerst PRICE¹ bei der katalytischen Zersetzung des Persulfats, dann BRODE² bei der Katalyse der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff an, daß die in diesen Reaktionen auftretende katalytische Wirkung der Eisensalze unabhängig davon ist, ob man das Eisen als ein Oxydul- oder Oxydsalz verwendet, da das Eisenoxydul unter den genannten Bedingungen nicht existenzfähig ist und in das Oxyd übergeht, welches dann die erwähnten Reaktionen eben katalysiert. Es wurde dann von MANCHOT³

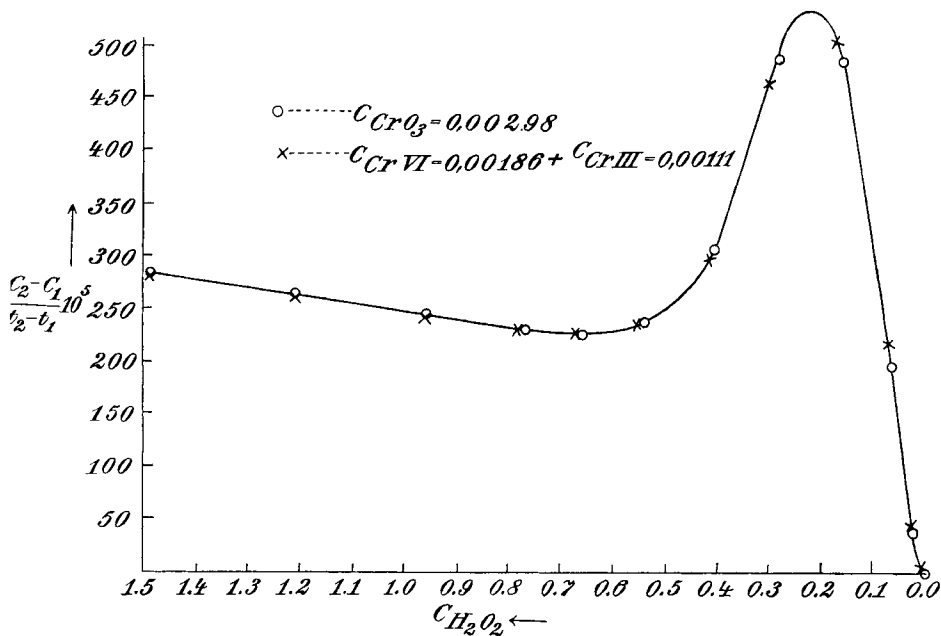


Fig. 2.

gezeigt, daß die Anfangswirkung der Eisenoxyd- und -oxydsalze eine sehr verschiedene und zwar bei dem Oxydsalz eine viel energischere ist, bis endlich dieser Unterschied in der Wirkung von N. A. SCHILOFF⁴ darauf zurückgeführt worden ist, daß das Eisenoxydul in Gegenwart noch eines oxydationsfähigen Stoffes (Acceptor — Jodion) neben dem reagierenden Stoffe (Aktor — z. B. Wasserstoff-

¹ PRICE, *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 468.

² BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 273; s. auch BREDIG u. J. W. BROWN, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 513.

³ MANCHOT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2486; *Lieb. Ann.* **325**, 122.

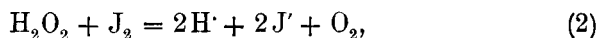
⁴ N. A. SCHILOFF, Dissertation Moskau.

superoxyd) eine der typischsten Induktionsreaktionen ergibt, während das Eisenoxyd einen Katalysator repräsentiert.

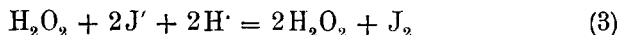
Auf Grund der von mir beim Chrom gefundenen Verhältnisse kann man erwarten, daß auch bei anderen Katalysatoren des Wasserstoffsuperoxyds solche Anpassungserscheinungen Platz haben und unter Umständen im Bereiche der analytischen Meßbarkeit liegen können.

Eine Stütze für die eventuelle Allgemeinheit solcher Anpassungserscheinungen des Katalysators kann man auch in einer interessanten Arbeit von ABEL¹ ersehen, die ein Jahr später, nachdem ich in meiner zweiten Mitteilung „Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze“ die Vermutung über die Existenz einer solchen Anpassung des Katalysators bei der Chromsäurekatalyse ausgesprochen habe,² erschienen ist und in welcher die von BRODE³ und dann von BREDIG und WALTON⁴ untersuchte Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodionen in ihre Teilreaktionen experimentell äußerst präzise zerlegt und im Zusammenhang damit in einem neuen Lichte dargestellt wurde.

Es wurde nämlich von ABEL experimentell nachgewiesen, daß bei der Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodverbindungen je nach den Umständen (H-Ionkonzentration) zwei verschiedene Reaktionen gleichzeitig nebeneinander verlaufen können, die, jede einzelne umkehrbar, beide zusammen zu einer gewissen Art Gleichgewichtsverhältnis zwischen dem freien Jod und Jodion führen und zwar so, daß bei einer dieser Reaktionen das freie Jod durch das Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung 2 in das Jodion übergeführt wird,



während gleichzeitig bei der anderen nach der Gleichung 3



das Jodion zu freiem Jod oxydiert wird.

Während am Anfang die eine oder die andere dieser zwei in bezug auf die Jodumwandlungen entgegengesetzten Reaktionen ihrer Geschwindigkeit nach vorherrscht, so daß dadurch die relative Konzentration verschiedener Oxydationsstufen des Jods in der einen oder der anderen Richtung sich ändert, fangen dann allmählich die beiden

¹ ABEL, *Z. f. Elektrochem.* 14, 598.

² l. c. S. 100.

³ BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* 37, 257 und 49, 208.

⁴ BREDIG und WALTON, *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 185.

Teilreaktionen an, gleich schnell zu verlaufen und von diesem Punkte ab ändert sich das Konzentrationsverhältnis zwischen dem Jodion und dem freien Jod nicht mehr, so daß die weitere Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds eine rein katalytische wird, und zwar, wie es schon früher von BREDIG und WALTON gefunden war, eine katalytische Reaktion erster Ordnung.

Wie nun ABEL so schön experimentell nachgewiesen hat, findet auch hier die Anpassung des Katalysators an die von ihm katalysierte Reaktion von beiden entgegengesetzten Seiten her statt, so daß es bei einem genügenden Überschuß von Substrat für den Verlauf der katalytischen Reaktion schließlicly ganz gleichgültig wird, in welchem Zustande der Katalysator anfänglich genommen wurde.

Schlussbetrachtungen.

Fassen wir nun alle bis jetzt gewonnenen, die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze charakterisierenden Merkmale kurz zusammen, so sehen wir, daß wir hier eine katalytische Reaktion vor uns haben, deren kinetischer Verlauf bei gegebener Konzentration des Katalysators in höchstem Maße von der Konzentration der H-Ionen bzw. OH-Ionen abhängt und zwar so, daß in dem Gebiete, wo der Katalysator nur in einer seiner Oxydationsstufen neben dem Substrat beständig ist (alkalische und neutrale Lösungen) durch Änderung der H-Ionkonzentration nur die Geschwindigkeitskonstante sehr stark geändert wird, in dem Gebiete aber, wo der Katalysator in seinem ursprünglichen Zustande neben dem Substrat nicht mehr beständig wird (freie Chromsäure oder Chromgemisch mit mehr als 28.3% Cr^{III}), der Katalysator gleich am Anfang der katalytischen Reaktion durch dieselbe selbst bis zu einem je nach der Anfangskonzentration der H-Ionen verschiedenen, aber immer eindeutig bestimmten Konzentrationsverhältnis seiner Wertigkeitsstufen geändert wird — sich der katalytischen Reaktion anpaßt. Je nach dem durch diese Anpassung erreichtem Endkonzentrationsverhältnis (je nach der anfänglichen H-Ionkonzentration) ist nun auch das Zeitgesetz der katalytischen Reaktion in höchstem Maße verschieden.¹

Speziell bei dem der zu 28.3% reduzierten freien Chromsäure entsprechenden Konzentrationsverhältnis der beiden Chromvalenzen, wo die katalytische Reaktion am meisten untersucht wurde, zeigt sie

¹ Zweite Mittlg. S. 97.

eine sehr bemerkenswerte Eigentümlichkeit. Die entsprechenden Geschwindigkeitskurven besitzen nämlich eine sehr komplizierte bis jetzt bei den katalytischen Reaktionen überhaupt noch nie beobachtete Form, während anderseits der einmal der Reaktion angepaßte Zustand des Katalysators durch dieselbe absolut nicht mehr geändert wird, so daß mit einer und derselben Menge des Katalysators unbegrenzte Mengen des dem Reaktionsgemisch immer frisch zuzusetzenden Substrats mit immer demselben komplizierten Zeitgesetze katalysiert werden können. Diese letzte Eigenschaft charakterisiert bekanntlich nur die einfachsten und die eindeutigsten Katalysatoren im strengsten Sinne des Wortes, die man zum Unterschied von den Katalysatoren in erweitertem Sinne¹ eventuell als „ideale“ Katalysatoren bezeichnen könnte.

So kommen wir zu der Charakteristik der zum Teil reduzierten freien Chromsäure als eines idealen Katalysators. Für diese letzten ist aber auch der einfachste Reaktionsverlauf charakteristisch, so daß wir gewöhnlich im Falle einer Abweichung in dem Verlauf der Reaktion von dem nach einer bestimmten Ordnung das Vorhandensein irgendwelcher neben der katalytischen Reaktion verlaufenden Vorgänge, wie z. B. Nebenreaktionen oder Folgewirkungen annehmen, die den Zustand oder die Konzentration des Katalysators während der Reaktion ändern.

Somit will ich glauben, daß es mir gelungen ist, einen neuen bis jetzt überhaupt nicht bekannten Fall untersucht zu haben, wo ein „idealer“ Katalysator einen äußerst komplizierten Reaktionsverlauf ergibt.

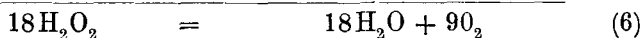
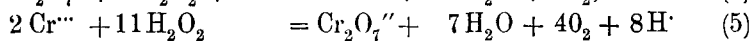
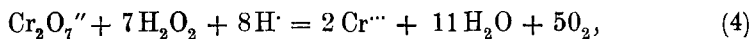
Was aber speziell diesen eigentümlichen Reaktionsverlauf anbelangt, so läßt sich die Funktion, nach welcher sich hier die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Substrats ändert, immer noch nicht aufstellen.

Es liegt nahe, die oben beschriebene Anpassung des Katalysators und seine weitere Wirkung durch den gleichzeitigen Verlauf zweier in bezug auf die Umwandlungen verschiedener Oxydationsstufen des Katalysators entgegengesetzten Reaktionen, ähnlich wie es von ABEL² bei der Jod-Jodionkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds getan

¹ Vgl. die Definition von BREDIG (K. FAJANS, Über die stereochemische Spezifität der Katalysatoren. Verhandl. des Naturhist-Mediz. Vereins zu Heidelberg 1910, Nr. 7.) Vgl. dazu die Definition von OSTWALD, Z. f. Elektrochem. 7, 998, sowie Annalen d. Naturphilosophie 9 (1910), 16.

² ABEL, l. c.

wurde, zu erklären, und zwar könnte man sich in diesem Falle etwa folgende zwei Teilreaktionen



jede einzelne über die entsprechenden Überchromverbindungen als Zwischenprodukte verlaufend, denken.

Wegen der am Anfang größeren Geschwindigkeit der einen von diesen zwei Reaktionen gegenüber der anderen würde sich das Verhältnis zwischen den Konzentrationen einzelner Oxydationsstufen des Chroms allmählich verschieben und dadurch würden sich auch die beiden Einzelgeschwindigkeiten einander nähern, bis sie nun gleich würden und die weitere Reaktion nur in der rein katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bestände.

Eine solche Annahme stößt in dem von mir untersuchten Falle auf Widersprüche oder sie erweist sich jedenfalls für die Erklärung der beobachteten Kompliziertheit des Reaktionsverlaufes als ungenügend. Denn man muß dann annehmen, daß sich die Einzelgeschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen während der Katalyse nach dem sehr komplizierten Zeitgesetze ändern, dabei aber gleichzeitig einander in jedem Momente gleich bleiben.

Es bleibt vorderhand die schon früher¹ von mir ausgesprochene Annahme, daß wir hier nach der Anpassung des Katalysators, „ein kompliziertes Oxydations-Reduktionsgleichgewicht haben, welches durch die Unbeständigkeit der höheren Oxydationsprodukte der Chromsäure fortwährend gestört und durch die dadurch zustande kommende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und Abnahme seiner Konzentration immerwährend verschoben wird.“

Der besonderen Kompliziertheit der Geschwindigkeitskurven gemäß wird man die gleichzeitige Bildung mehrerer Zwischenprodukte annehmen müssen,² die dann eventuell unabhängig voneinander mit verschiedener durch den Unbeständigkeitsgrad und die Konzentration jedes einzelnen Zwischenproduktes bestimmten Geschwindigkeit unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung des Katalysators zerfallen.

Die relative Konzentration einzelner sich reversibel³ bildenden

¹ Zweite Mittlg. S. 99.

² Zweite Mitteilg. S. 100.

³ Für die Reversibilität ihrer Bildung sprechen auch besonders die Untersuchungen von PISSARJEWSKY, *Z. anorg. Chem.* **32**, 341, welcher gezeigt hat,

Zwischenprodukte ist nun in jedem Momente bei konstanter, gleich am Anfang eingestellter Zusammensetzung des Katalysators nebst konstanter H^+ -Ionkonzentration durch die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds eindeutig bestimmt und daher kommt auch die gefundene Unabhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der H_2O_2 -Anfangskonzentration. Weiter wird man noch die spezielle Annahme machen müssen, daß der Unbeständigkeitsgrad jedes Zwischenproduktes in bezug auf die Sauerstoffabspaltung und die Zerfallsgeschwindigkeit bei gegebenen Bedingungen (H -Ionkonzentration) seine individuelle Eigenschaft ist, wobei die sich eben bei kleineren Konzentrationen des H_2O_2 vorwiegend bildende Überchromverbindung die am wenigsten beständige ist und am schnellsten zerfällt.¹

Mehr als diese Vermutungen, läßt sich vorderhand nicht über den eigentlichen Mechanismus der beschriebenen rein katalytischen Reaktion aussagen und ich hoffe, daß beim systematischen Studium der Regelmäßigkeiten der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch verschiedene Katalysatoren besonders in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des H - bzw. HO -Ions die allgemeineren Gesetzmäßigkeiten sich ergeben werden und die bis jetzt gefundenen ebenso eindeutigen, wie komplizierten Regelmäßigkeiten als ihre Spezialfälle sich werden fassen lassen.

Es kann sein, daß man auch in anderen Fällen, wo die Reaktion einen nicht einfachen Verlauf hat und wo man bis jetzt die Änderungen in dem Zustande resp. Konzentration des Katalysators annahm, durch eine der hier mitgeteilten analoge Untersuchung vielmehr einen „idealen“ Katalysator mit komplizierteren Gleichgewichtsverhältnissen der Zwischenkörper finden wird.

daß die wässerigen Lösungen der Persäuren und ihrer Salze einen Teil des Wasserstoffsuperoxyd in freiem abdissoziierten Zustande enthalten und ebenso die Ausschüttelversuche von BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 300. Vgl. auch E. RIESENFELD, Berichte d. Naturf. Ges. zu Freiburg i. Br. **17**, 48.

¹ Diese Annahme kann durch eine gewisse Analogie mit RIESENFELDS experimentellem Befund (Habilitationsschrift S. 59). gestützt werden, daß sich nämlich bei der Reduktion der Chromsäure durch das Wasserstoffsuperoxyd in stark saurer Lösung bei einem Überschusse an Wasserstoffsuperoxyd die relativ beständige Überchromsäure H_2CrO_5 , dagegen bei einem Überschusse an Chromsäure — die weniger beständige Säure H_2CrO_5 bildet. Doch sind die in verhältnismäßig konzentrierten und stark sauren Lösungen erhaltenen Resultate nicht auf die in äußerst verdünnten Lösungen in Gegenwart von sehr geringen H^+ -Iommengen vor sich gehende Katalyse ohne weiteres zu übertragen.

Ich kann hier auch nicht umhin, auf die eventuelle Analogie der von mir untersuchten Katalyse mit den Fermentreaktionen nochmals¹ hinzuweisen, wo man in der letzten Zeit zur Aufklärung der kinetischen Eigentümlichkeiten ebenso die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen dem Substrat und Ferment, hauptsächlich aber zwischen dem Ferment und den Reaktionsprodukten annimmt.²

In dieser Beziehung kann eventuell der von mir untersuchte Fall insofern lehrreich sein, als hier der Einfluß der Reaktionsprodukte von vornherein ausgeschlossen ist (Wasser und Sauerstoff).

Ebenso verdient, glaube ich, eine besondere Erwähnung die Analogie der untersuchten H_2O_2 -Katalyse mit Fermentreaktionen in bezug auf die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von der Konzentration des H- resp. OH-Ions, denen man gewöhnlich eine besondere das Enzym „aktivierende“ Wirkung zuschreibt. In der Tat ändert sich z. B. beim Invertin, wie SÖRENSEN³ zeigte, bei der Änderung der H-Ionkonzentration nicht nur die Geschwindigkeitskonstante, sondern sehr stark auch die Reaktionsordnung selbst (der Gang der Konstante erster Ordnung). Offenbar besteht die Wirkung des H-Ions bei den Fermentreaktionen ebenso wie bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds in der Beeinflussung dynamischer Verhältnisse bei der Bildung bzw. Zerfall der Zwischenprodukte und es ergibt sich daraus die nähere Untersuchung dieses Zusammenhanges auch für die Enzymchemie als der eventuell direkteste experimentelle Weg zur Erforschung des Reaktionsmechanismus.

Die systematische Untersuchung der Wasserstoffsuperoxydkatalyse wird von mir fortgesetzt. Die Untersuchung der Molybdänsalze und Eisensalze ist im Gange. Bei Molybdänsalzen läßt sich auch noch der Zusammenhang zwischen der in jedem Momente herrschenden relativen Konzentration des Zwischenproduktes und der Reaktionsgeschwindigkeit experimentell verfolgen, indem die Zwischenprodukte intensiv rot gefärbt sind, während der Katalysator selbst ebenso wie die Wasserstoffsuperoxydlösung farblos ist. Ein solches kolorimetrisches Studium dieses Zusammenhanges bietet in dem einfachsten Falle, wo sich nur ein Zwischenprodukt bildet, ein be-

¹ Vgl. Zweite Mittlg. S. 103.

² ARRHENIUS, Meddelanden Nobelinstitut 1 (1908), Nr. 9, S. 7. — HANS EULER, Allgemeine Chemie der Enzyme, Wiesbaden 1910, S. 93 und noch früher BREDIG, (Spiro-Aschers Ergebnisse der Physiologie I (1), S. 192, 1903).

³ SÖRENSEN, *Bioch. Zeitschr.* 21 (1909), 255.

sonderes Interesse in bezug auf die Abhängigkeit der Katalyse von den Bildungsverhältnissen der Zwischenprodukte.

Aufser der Untersuchung einzelner Katalysatoren beabsichtige ich auch eine eingehende Untersuchung ihrer gegenseitigen Beeinflussung systematisch durchzuführen,¹ welche Untersuchung hier bei der geringen Zahl der Reaktionskomponente eventuell auch zu der Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen kann, zumal nach den analytischen Angaben von REICHARD² beurteilt, eine starke Beeinflussung zu erwarten ist.

Zusammenfassung.

Es seien hier die in dieser dritten Mitteilung enthaltenen Resultate kurz zusammengefaßt.

1. Es wurde eine sehr genaue analytische Methode zur Bestimmung sehr verdünnter Lösungen von Chromsäure durch Kombination der GRÖRRSchen Methode mit der Reaktion zwischen arseniger Säure und Chromsäure ausgearbeitet.

Mit Hilfe dieser sehr genauen Methode wurde gezeigt,

2. dafs der Reduktionsbetrag der Chromsäure bei ihrer Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd mit zunehmender Anfangskonzentration desselben zuerst allmählich ansteigt, bis bei etwa 0.2 Mol. H_2O_2 auf 0.00543 Mol. CrO_3 der Grenzbetrag (28.3%) erreicht wird, der sich dann, trotz der weiteren Vergrößerung der H_2O_2 -Anfangskonzentration noch auf das zehnfache, nicht mehr ändert;

3. dafs bei der für die Erreichung dieses Grenzverhältnisses zwischen dem drei und sechswertigen Chrom ungenügenden Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds der sich ergebende Reduktionsbetrag steigt, wenn man auf dieselbe Portion Chromsäure das Wasserstoffsuperoxyd in derselben kleinen Anfangskonzentration noch einmal einwirken läfst, woraus folgt, dafs diese am Anfang der katalytischen Reaktion vor sich gehende Reduktionsreaktion eine endliche, wenn auch im Vergleich zu der Katalyse unter denselben Bedingungen sehr grofse Geschwindigkeit besitzt;

4. dafs dagegen die einmal erreichte Grenzreduktion nicht mehr geändert wird, wenn man auf dieselbe Portion der Chrom-

¹ Vgl. BRODE, *Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 286.

² REICHARD, *Zeitschr. analyt. Chem.* **40**, 577.

säurelösung auch mehrere Male das Wasserstoffsuperoxyd in beliebig großen Anfangskonzentrationen einwirken läßt;

5. daß eine Chromsäurelösung, in welcher von vornherein mehr als 28.3% ihres Chroms zu Chromoxyd reduziert war, durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds wieder zurückoxydiert wird, wobei auch hier mit steigenden Anfangskonzentrationen des Wasserstoffsuperoxyds der Oxydationsbetrag allmählich steigt, bis bei ca. 0.6 Mol. H_2O_2 auf 0.00545 Grammatom Gesamtchrom ganz genau dasselbe Grenzverhältnis (28.3%), wie bei der Reduktion der freien Chromsäure erreicht wird, welches sich auch hier durch weitere Vergrößerung der H_2O_2 -Anfangskonzentration nicht mehr ändern läßt;

6. daß auch bei der Zurückoxydation der „Chromigemischlösung“ der Oxydationsbetrag gesteigert wird, wenn man auf eine und dieselbe Lösung dieselbe an sich für die Erreichung des Grenzverhältnisses ungenügende Wasserstoffsuperoxydmenge zweimal nacheinander einwirken läßt (vgl. 3);

7. daß auch hier bei der Zurückoxydation das einmal erreichte Grenzverhältnis bei der zweimaligen Einwirkung großer Mengen Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr geändert wird.

8. Es wurde dadurch gezeigt, daß dieses sich von beiden Seiten her genau einstellende Endverhältnis zwischen beiden Wertigkeitsstufen des Chroms die Eigenschaften eines dynamischen Gleichgewichtes besitzt.

9. Es wurde in den nach der Reaktion mit einem großen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd resultierenden Grenzlösungen des Chroms mit Hilfe der kinetischen Diazoessigestermethode die H-Ionkonzentration gemessen und gefunden, daß bei der Reduktion der freien Chromsäure durch das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd nur ungefähr 84.6% der ursprünglichen H-Ionkonzentration verbraucht werden.

10. Eine konstante Beziehung zwischen den Einzelkonzentrationen der in dem Endverhältnisse auftretenden Ionenarten ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, Cr^{+++} und H^+) liefs sich bis jetzt auf rechnerischem Wege nicht konstatieren, ebenso wie auch die Messungen der Oxydationspotentiale der Grenzlösungen keine definitiven Resultate ergeben haben.

11. Es wurde die vollständige Unabhängigkeit des Verlaufes der katalytischen Reaktion von dem Anfangszustand des Katalysators auf kinetischem Wege nachgewiesen.

12. Auf Grund experimenteller Resultate wurde die Chromsäure

als ein idealer Katalysator (für das Wasserstoffsuperoxyd) charakterisiert, der sich durch die äußerste Kompliziertheit des kinetischen Reaktionsverlaufes auszeichnet.

13. Es wurde auf die Analogie mit Fermentreaktionen sowohl in bezug auf die von den einfachsten Grundgleichungen sehr stark abweichende Reaktionskinetik bei vollständiger Abwesenheit von Nebenvorgängen, als auch in bezug auf die Rolle des H-Ions hingewiesen.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. I. A. KABLUKOV auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank für sein stetiges Wohlwollen auszusprechen und ebenso den Herren Studenten KONIKOFF, MINAEFF und STOJUNIN für ihre eifrige experimentelle Hilfe.

Moskau, Universität. Chemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1910.
