

## 121. Emil Baur: Neue Versuche über die Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen.

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Nachdem für die Sauerstoffabsorption bei der Oxydation alkalischer Cerolösungen auch bei identischer Versuchsanordnung keine Uebereinstimmung zwischen den von Engler<sup>1)</sup> und von mir<sup>2)</sup> gefundenen Werthen besteht, muss wohl die Ursache darin gesucht werden, dass verschiedene Cerpräparate sich verschieden verhalten. Bei neuerlicher Untersuchung dreier verschiedener, übrigens analytisch ununterscheidbarer Präparate stellten sich solche Differenzen unzweifelhaft heraus, sodass dieselben als erwiesen gelten können, auch wenn Engler's Vermuthung zutreffend sein sollte, dass die Werthe, die ich mit meinem früher benutzten Cerchlorid erhalten hatte, durch einen verborgenen Umstand gefälscht wären<sup>3)</sup>. Da es sich um Reaktionsgeschwindigkeiten handelt, so hat die schwankende Reproducirbarkeit eines Versuches mit verschiedenen, anscheinend gleichen Präparaten nichts sehr Auffallendes, da die Reaktionsgeschwindigkeiten sich häufig durch Spuren von Fremdstoffen katalytisch beeinflussbar erweisen.

Die drei neuerdings von mir untersuchten Präparate, die im Laboratorium von Hrn. Prof. Muthmann hergestellt waren und mit A, B und C bezeichnet seien, ergaben die folgenden Absorptionen, ausgedrückt in Procenten gebildeten Peroxydsalzes. A.: 55 — 48 — 56 — 54.2 — 55 pCt. B.: 52.3 — 44.2 — 37.2 — 51.2 — 52.3 — 55 — 44 — 52.3 pCt. C.: 72.1 — 62.1 — 72.0 pCt. A lag in Form des Nitrates vor, B und C in Form des Chlorides. B kommt den von Engler untersuchten Präparaten, der im Mittel seines 24 Mal wiederholten Versuches 47.2 pCt. fand, am nächsten. Die Versuchsanordnung war die früher beschriebene und auch von Engler benutzte.

Nun stellte ich vor allem fest, dass die Bildung von rund 50 pCt. Peroxyd beim Präparat B kein Grenzwert ist, sondern bei geeigneter Versuchsanordnung überschritten werden kann.

Es ist schon in meiner ersten Mittheilung<sup>4)</sup> angemerkt worden, dass geringe Alkalität für die Ausbeute vorthellhaft ist. Andererseits

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 49 [1904].    <sup>2)</sup> Ebenda 36, 3038 [1903].

<sup>3)</sup> Der noch übrige Rest dieses Präparates wurde nach nochmaliger Analyse dem Absorptionsversuch wieder unterworfen, mit dem gleichen Ergebniss wie früher. Nur reichte das Material zur mannigfachen Abänderung der Versuchsbedingungen nicht aus, sodass sich kein Urtheil mehr gewinnen lässt, ob eine Störung vorlag oder nicht.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 251.

ist möglichst hohe Carbonatconcentration nothwendig. Beides zugleich lässt sich bis zu einem gewissen Grade vereinigen, wenn ein Theil des angewendeten Kaliumcarbonats in doppeltkohlensaures Salz verwandelt wird. Ich änderte daher den Absorptionsversuch dahin ab, dass die 30 ccm Kaliumcarbonat Lösung (1 : 1), welche auf 10 ccm etwa normaler Cerolösung kommen, statt mit 55 ccm Wasser mit 55 ccm normaler Salzsäure verdünnt wurden, und zwar so, dass möglichst wenig Kohlensäure entweicht. Man führt diese Vermischung selbstverständlich ausserhalb des Schüttelgefässes aus. In mehreren Versuchen nahm ich auch die Vermischung der Cerochloridlösung (welche keine freie Säure enthielt) mit der wie geschildert vorbereiteten Carbonatlösung ausserhalb des Schüttelgefässes vor, um zu controlliren, ob nicht die übliche Art und Weise irgend welchen systematischen Fehler in sich berge.

In dieser theilweise doppeltkohlensauren Lösung erhielt ich mit dem Präparat B die folgenden Ausbeuten an Peroxyd:

60.1 — 75.9 — 67.8 — 59.3 — 76.3 — 62.8 pCt.

Gestützt auf dieses Ergebniss finde ich keine Ursache, die früher dargelegte Auffassung des Vorganges zu verlassen.

Ebenso wie nach oben, kann die Ausbeute von 50 pCt. Peroxyd auch nach unten überschritten werden, wenn man durch Zusatz von etwas Natronlauge zur Kaliumcarbonatlösung die Alkalität vermehrt. Bei Zusatz von 10 ccm normaler Natronlauge wird wenig mehr Sauerstoff absorbiert, als dem Uebergang des Cerosalzes in Cerisalz entspricht.

Um die Fehlergrenze meiner Versuche zu beurtheilen, sei angeführt, dass das in meinem Schüttelgefäss abgesperrte Luftvolumen bei einer Erwärmung um 1° eine Ausdehnung von 2.5 ccm erfährt. Man muss daher vor und nach dem Versuch den Apparat mindestens eine Stunde im gleichmässig temperirten Raum stehen lassen, um sicher zu sein, dass die Temperatur im Innern des Absorptionsgefässes übereinstimmt mit derjenigen, die an dem an der Bürette befestigten Thermometer abgelesen wird.

Man muss sich fragen, ob das Manko gegen die Ausbeute von 100 pCt. Peroxyd allein von der Reaction  $2\text{Ce}^{\text{III}} + \text{Ce}^{\text{VI}} = 3\text{Ce}^{\text{IV}}$  herührt, oder auch von der spontanen Zersetzung des zuerst gebildeten  $\text{Ce}^{\text{VI}}$  in  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  unter Sauerstoffentwicklung. Soweit ich diese beiden Reactionen nach Handversuchen beurtheilen kann, finden sie beide statt; und zwar die letztere namentlich in der ersten Phase des Absorptionsversuches. Denn in verhältnissmässig concentrirter Lösung, wie das Peroxyd am

Ende des Absorptionsversuches vorliegt, ist dasselbe sehr beständig<sup>1)</sup>. Dagegen kann man die Zersetzung (unter sichtlicher Sauerstoffentwicklung) bewirken durch Verdünnung und durch Zusatz von Alkali. Die grössere Beständigkeit in concentrirter Lösung wird so zu erklären sein, dass die complexe Form, in der das Peroxyd haltbar ist, mit der Verdünnung fortschreitend zerfällt. Ebenso scheint es, dass die Reaction  $2\text{Ce}^{\text{III}} + \text{Ce}^{\text{VI}} = 3\text{Ce}^{\text{IV}}$  verhältnissmässig rascher verläuft, wenn Peroxyd in geringer Concentration neben viel Cerosalz vorhanden ist, als umgekehrt.

Demgemäss sind die Peroxydverluste beim Absorptionsversuch gerade in den ersten Minuten am grössten. Man kann auch bei einiger Uebung gleich in den ersten Minuten des Versuches abschätzen, ob man eine hohe oder niedrige Peroxydausbeute erhalten wird. Färbt sich nach dem Anlassen der Schüttelmaschine der zunächst farblose Inhalt des Schüttelgefässes anfänglich hell citronengelb, um erst später bräunlich und schliesslich tief roth zu werden, so bekommt man wenig Peroxyd; färbt er sich aber gleich entschieden bräunlich, so bekommt man viel Peroxyd, bezw. eine grosse Absorption.

Für die Bearbeiter der katalytischen Erscheinungen giebt es hier ein weites Feld der Thätigkeit; sie können die Reaktionsgeschwindigkeiten von  $\text{Ce}^{\text{III}} + \text{Sauerstoff} = \text{Ce}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{VI}} = \text{Ce}^{\text{IV}} + \text{Sauerstoff}$ ,  $2\text{Ce}^{\text{III}} + \text{Ce}^{\text{VI}} = 3\text{Ce}^{\text{IV}}$  einzeln oder gruppenweise beschleunigen oder verzögern. Ich bemühte mich, solche Wirkungen zu constatiren durch Zusätze von Stoffen, an die man als Verunreinigungen der Cerpräparate denken muss. Das sind: Praseodym, Eisen, Platin, Alkohol und Aldehyd. Das Erste, weil die letzten Spuren vom Cer nicht leicht zu trennen sind; das Zweite wegen seiner allgemeinen Verbreitung überhaupt; das Dritte, weil beim häufigen Verglühen der Oxalate in Platintiegeln Spuren davon in die Oxyde gelangen; das Vierte und Fünfte schliesslich, weil das Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen Cersalze das Ceriammoniumnitrat ist und dieses mit Alkohol reducirt zu werden pflegt.

<sup>1)</sup> Ich bewahre dergleichen Lösungen seit einem halben Jahre auf. Ihr Sauerstofftiter mag inzwischen abgenommen haben, doch sind sie immer noch tief roth, also noch längst nicht vollkommen zersetzt. Von einer einigermaassen starken Peroxydlösung, welche innerhalb einiger Tage bei Zimmertemperatur sich nach gelb verfärben würde (vergl. Engler, diese Berichte 37, 55 Anm. [1904]), würde ich, wenn Staub und dergleichen oxydable Substanz ausgeschlossen ist, annehmen, dass sie noch Cerosalz enthalten hätte. Freilich können auch unbekannte Beschleuniger im Spiele sein, denn man hat es grundsätzlich mit einer unbeständigen Substanz, ähnlich dem Wasserstoffsperoxyd, zu thun.

Eine gewisse Wahrscheinlichkeit der Beeinflussung der fraglichen Reactionen war bei diesen Substanzen von vornherein wohl gegeben; beim Praseodym im Hinblick auf die eigenthümlichen Wechselwirkungen, die von R. Marc<sup>1)</sup> entdeckt wurden; beim Eisen, weil es bei Oxydationen vielfach beschleunigend wirkt<sup>2)</sup>; beim Alkohol aus dem umgekehrten Grunde<sup>3)</sup>. Indessen haben die Versuche keine nennenswerthe Erhöhung oder Erniedrigung der Absorption der Cerlösungen erkennen lassen, und muss ich, nach Erschöpfung meiner chemischen Phantasie, die Frage nach der Ursache des etwas abweichenden Verhaltens verschiedener Cerlösungen vorläufig unerledigt lassen<sup>4)</sup>.

Gegen die Vermuthung, dass eine alkalische Cerlösung Wasser zersetze unter Uebergang zur Vierwerthigkeit, der entwickelte Wasserstoff sodann mit dem Luftsauerstoff zu Hydroperoxyd zusammentrete (wie bei der Autoxydation des Kobaltocyankaliums) und dieses schliesslich mit dem Cerisalz Peroxyd bilde (vergl. Engler, diese Berichte 36, 2650 [1903]), wäre daran zu erinnern, dass das Potential alkalischer Cerlösung  $-0.24$  Volt, dasjenige des Wasserstoffs von Atmosphärendruck gegen eine Lösung gleicher Alkalität aber  $+0.43$  Volt beträgt<sup>5)</sup>.

## 122. G. Bredig und M. Fortner: Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Heidelberg.]  
(Eingeg. am 1. Februar 1904; mitgeth. in der Sitzg. v. Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Die interessante Arbeit der HHrn. C. Paal und C. Amberger<sup>6)</sup> in dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte veranlasst uns, die wichtigsten Ergebnisse einer demnächst erscheinenden Dissertation des Einen von uns über Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds hier kurz mitzutheilen.

Ausführung der Versuche: Die Versuchsanordnung ist dieselbe, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit seinen Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2370 [1903].

<sup>2)</sup> Vergl. Manchot, ebenda 34, 2479 [1902] und Brode, Zeitschr. für physik. Chem. 37, 260.

<sup>3)</sup> Vergl. Bigelow, ebenda 26, 493.

<sup>4)</sup> Eine merkliche Reduction durch einen kleinen Alkohol- oder Aldehyd-Zusatz zur alkalischen Cerlösung innerhalb der Versuchszeiten tritt nicht ein.

<sup>5)</sup> Vergl. Baur und Glaessner, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 543 [1903].

<sup>6)</sup> C. Paal und C. Amberger, diese Berichte 37, 124 [1904].