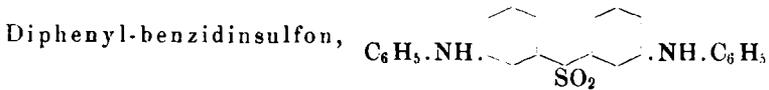


Beim Vermischen beider Substanzen tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.



Der nach dem Behandeln mit Toluol zurückbleibende Rückstand lässt sich aus Amylalkohol umkrystallisiren. Auf diese Weise erhielt ich ein gelbbraunes Pulver, das bis 300° nicht schmilzt, in Amylalkohol und Anilin mit schwachblauer Fluorescenz löslich ist, in Alkohol, Aether, Benzol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln jedoch so gut wie unlöslich ist. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schwachgrüner Farbe, welche bei starkem Erhitzen durch ein intensives Blau in ein schmutziges Graublau übergeht, das auch beim Erkalten bestehen bleibt. Gegen Kaliumbichromat, sowie Salpeter und Ferrichlorid zeigt die schwefelsaure, beziehungsweise essigsäure Lösung das gleiche Verhalten wie das Diphenylbenzidin.

0.1084 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 12 ccm N (25°, 760 mm). — 0.3440 g Sbst.: 0.2025 g BaSO₄.

C₂₄H₁₈N₂O₂S. Ber. C 72.36, H 4.52, N 7.03, S 8.04.

Gef. » 72.20, » 5.02, » 6.81, » 8.10.

612. E. H. Riesenfeld:

Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd.

(Nach Versuchen der HHrn. Kutsch und Ohl.)

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium (philosophische Abtheilung)
Freiburg i. Br.]

(Eingeg. am 18. Oct. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Fügt man zu einer sauren Chromsäurelösung wenige Tropfen Wasserstoffsperoxyd, so wird die Chromsäure direct zu Chromoxydsalz reducirt. Es ist hierbei keine Spur einer Blaufärbung zu beobachten, die rothgelbe Färbung der Lösung wird nur, während lebhafte Sauerstoffentwicklung erfolgt, vorübergehend dunkler.

Anders verläuft die Reaction, wenn man umgekehrt wenige Tropfen einer Chromsäurelösung zu einer sauren Lösung von Wasserstoffsperoxyd hinzugiebt. Dabei entsteht zunächst eine intensive Blaufärbung, die dann unter Sauerstoffentwicklung in die grüne Farbe der Chromoxyde übergeht. Dass die bei beiden Reactionen frei werdenden Sauerstoffmengen nicht gleich sind, hatte schon Berthelot¹⁾ beob-

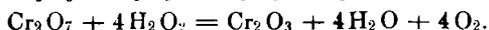
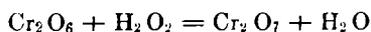
¹⁾ Compt. rend. 108, 25 [1889].

achtet. Er liess einmal aus einer Bürette Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalte in eine abgemessene Menge Chromsäurelösung eindriessen, sodass während des grössten Theiles des Versuches ein Ueberschuss von Chromsäure vorhanden war, und bestimmte die bis zur völligen Zersetzung der Chromsäure verbrauchte Menge Wasserstoffsuperoxyd. So fand er, dass die Reaction entsprechend der Gleichung:



verlief, dass also 1 Atom Chrom 3 Atome Sauerstoff in Freiheit setzte.

Anders aber, wenn er Chromsäure in Wasserstoffsuperoxydlösung eindriessen liess bis zur völligen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes. Die aus der verbrauchten Menge Chromsäure freigewordene Sauerstoffmenge verhält sich zu der aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelten wie 1:1.66; also etwa wie 3:5. Da nun 2 Mole Chromsäure drei Sauerstoff und 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd 1 Sauerstoff zu liefern vermögen, so kommen demnach auf 2 Mole Chromsäure 5 Mole Wasserstoffsuperoxyd. Der Vorgang verläuft also nach der Formel:



Aus diesen Gleichungen schloss er, dass die Blaufärbung verursachende Zwischenproduct sich analog der von ihm einige Jahre vorher gefundenen Ueberschwefelsäure¹⁾ von einem Anhydrid Cr_2O_7 ableite.

Wie Berthelot selbst angiebt, war das Ende der Reaction in beiden Fällen sehr schwer zu erkennen. Ferner lässt sich gegen die Berthelot'sche Versuchsanordnung der Einwand erheben, dass zwar während des ersten Theils der Reaction jedesmal der eine Stoff überwog, gegen Ende derselben aber der einfallende Tropfen bedeutend concentrirter als die Lösung war, sodass dann umgekehrt ein nicht gewünschter Ueberschuss des anderen Stoffes herrschte.

Durch gasvolumetrische Messung kam Baumann²⁾ zu dem gleichen Ergebnisse wie Berthelot. Die späteren Forscher haben dann stets den gleichen Fehler begangen, dass sie ohne einen bestimmten Ueberschuss einer der reagirenden Substanzen arbeiteten, und dadurch undefinirte Zwischenwerthe erhielten. So fand Marchlewski³⁾, dass immer weniger als 4 Atome Sauerstoff für 1 Chrom in Freiheit gesetzt werden, und Bach⁴⁾ beobachtete, dass 1 Chrom genau $3\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff entwickelt, weshalb er zur Erklärung

¹⁾ Compt. rend. 86, 20 [1878].

²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 135.

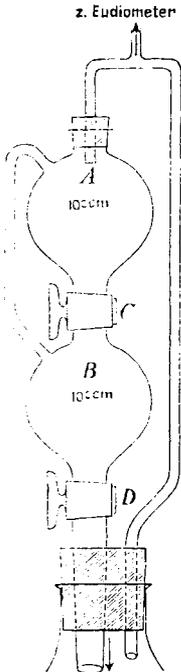
³⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 392.

⁴⁾ Diese Berichte 35, 872 [1902].

dieser Erscheinung ein höheres Oxyd des Wasserstoffsperoxyds annehmen zu müssen glaubte.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass ein je grösserer Ueberschuss an Wasserstoffsperoxyd angewandt wurde, um so grösser auch die gefundene Sauerstoffmenge war. Da auch bei Berthelot's Versuchen nicht während des ganzen Reactionsverlaufes für einen Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd gesorgt war, so war vorauszu sehen, dass durch geeignete Verbesserung die gewonnene Sauerstoffmenge noch vergrössert werden konnte.

Die folgenden Versuche gaben das erwartete Resultat. Der bei der Reaction entwickelte Sauerstoff wurde gasvolumetrisch gemessen. Hierzu diente der schon früher benutzte Zersetzungsapparat¹⁾. Je nach der erwarteten Sauerstoffmenge wurde eine 10 oder 50 ccm fassende Messröhre benutzt. Die erste gestattete eine Volumänderung von $\frac{1}{20}$ ccm, die zweite eine solche von $\frac{1}{5}$ ccm gerade noch abzulesen. Als Sperrflüssigkeit diente mit Sauerstoff bei der betreffenden Temperatur gesättigtes Wasser. Das Constanthalten der Temperatur war dadurch erschwert, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Chromsäure eine erhebliche Wärmemenge frei wurde. Doch gelang es, durch energisches Rühren und durch ständigen Zufluss kühleren Wassers zu verhindern, dass während eines Versuches Temperaturschwankungen von mehr als 0.02° auftraten.



Um die eine Flüssigkeit zur zweiten tropfenweise zugeben zu können, wurde auf das Zersetzungsgefäss der abgebildete Tropftrichter (siehe Figur) aufgesetzt. In den unteren Behälter B kamen 10 ccm Chromsäure- resp. Wasserstoffsperoxyd-Lösung, die bei Oeffnung des Hahnes D, während Hahn C geschlossen blieb, tropfenweise zu der im Erlenmeyer-Kolben im Ueberschusse befindlichen zweiten reagirenden Substanz zufließen. In das obere Gefäss A wurden 10 ccm destillirtes Wasser gefüllt, die nach dem Einfließen des Inhaltes des unteren Tropftrichters dazu dienten, etwa hängen gebliebene Tröpfchen aus diesem in den Erlenmeyer-Kolben zu spülen.

Bei allen Versuchen mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd wurde das Zersetzungsgefäss innen mit Paraffin überzogen, da selbst verdünntes Wasser-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1885 [1905].

stoffsuperoxyd in Berührung mit Glaswänden beim Schütteln sich leicht zersetzt. Zu diesem Zwecke wurden die Gefässe mit geschmolzenem Paraffin, wie solches zum Ueberziehen von Merck'schen Perhydroflaschen verwendet wird, gefüllt und in kaltes Wasser getaucht, bis hinreichend festes Paraffin sich an den Wänden abgeschieden hatte, der noch flüssige Theil wurde dann ausgegossen. Wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, zeigte in derartigen Gefässen während der kurzen Zeitdauer der Versuche (10–30 Minuten, selbst 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd auch bei starkem Schütteln keine Zersetzung.

Zersetzung bei einem Ueberschusse von Chromsäure.

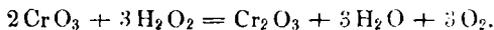
In das Zersetzungsgefäss wurde eine abgemessene Menge Chromsäurelösung, in den Tropftrichter eine genau bekannte Anzahl Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxydlösung, deren Gehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt war, eingefüllt. Unter beständigem, regelmässigem Schütteln des Apparates durch einen Elektromotor tropfte das Wasserstoffsuperoxyd im Verlaufe von 3–5 Minuten in die Chromsäurelösung. Um einen sehr grossen Ueberschuss von Chromsäure zu haben, benutzte man anfangs möglichst concentrirte Lösungen. Doch zeigte sich, dass die entwickelte Sauerstoffmenge weit hinter der theoretisch berechneten zurückblieb, da in der concentrirten, dickflüssigen Lösung wahrscheinlich starke Uebersättigungserscheinungen auftraten. Zu den endgültigen Versuchen wurde daher stets ein Gemisch von 0.1-n. Kaliumbichromat und 10-procentiger Schwefelsäure verwendet, und darauf gesehen, dass ein 2–3-facher Ueberschuss von Chromsäure vorhanden war. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zersetzung bei einem Ueberschuss von Chromsäure.

H ₂ O ₂ ccm	Diese verbrauchen 0.1019-n. KMnO ₄ ccm	0.1-n. K ₂ Cr ₂ O ₇ ccm	10-procentige H ₂ SO ₄ ccm	Barometer auf 0° reducirt	Temperatur Grad	O ₂ gefunden ccm	O ₂ reducirt auf 0° und 760 mm Hg ccm	1 Atom Cr entspricht Atomen O
5	17.55	50	5	738.4	13.52	21.4	19.50	2.92
5	17.55	50	5	738.4	13.62	20.4	18.61	2.79
5	17.55	50	5	738.3	13.76	21.4	19.47	2.92
5	17.55	50	5	738.3	13.86	21.4	19.47	2.92
5	17.55	50	5	738.4	13.55	21.3	19.41	2.91
10	5.42	10	10	740.9	17.24	6.60	5.93	2.93
10	5.42	10	10	740.9	17.34	6.45	5.79	2.86
10	5.42	10	10	740.5	17.40	6.50	5.84	2.89
10	5.42	10	10	739.8	18.26	6.45	5.76	2.85

Bei diesen Versuchen wurde die ganze zugesetzte Wasserstoff-superoxyd-Menge verbraucht. Der darin verfügbare Sauerstoff beträgt etwa die Hälfte der gefundenen Menge. Somit stammt die andere Hälfte aus der Chromsäure. Es treten also stets 1 Atom Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd und 1 Atom Sauerstoff aus der Chromsäure zu einem Molekül Sauerstoff zusammen; demnach können wir aus den Versuchsdaten, wie es in der letzten Spalte obiger Tabelle geschehen ist, die für 1 Atom Chrom entwickelten Atome Sauerstoff bestimmen. Da es unmöglich ist, dass auch beim langsamen Eintropfen von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in der Chromatlösung überall ein Ueberschuss von Chromsäure vorhanden ist, sondern an der Eintropfstelle selbst, wenn auch in einem ganz kleinen Bezirk, immer ein Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd herrschen muss, so war zu erwarten, dass in den Versuchen etwas mehr als 3 Atome Chrom für 1 Atom Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Wie wir sehen, wurde aber die entwickelte Sauerstoffmenge stets kleiner gefunden, als der Theorie entspricht, im Mittel für 1 Atom Chrom 2,89 Atome Sauerstoff. Diese Abweichung rührt wahrscheinlich daher, dass trotz heftigen Schüttelns etwas Sauerstoff gelöst blieb. Da das Sättigen aller zur Reaction verwandter Flüssigkeiten mit Sauerstoff diese Differenz nicht verkleinern konnte, so handelt es sich hier offenbar um eine sehr schwer aufzuhebende Uebersättigungserscheinung. Durch diese Versuche wird also bestätigt, dass bei einem Ueberschuss von Chromsäure ihre Zersetzung durch Wasserstoffsuperoxyd, ähnlich wie etwa die von Kaliumpermanganat, nach der empirischen Formel verläuft:



Zersetzung

bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd.

Auch bei diesen Versuchen gaben concentrirte Lösungen sehr wenig unter einander übereinstimmende Resultate. Die einzelnen Werthe wichen bis zu 20 pCt. von einander ab. Daher wurde schliesslich eine nur 0.01-n. Kaliumbichromatlösung verwandt, die durch Abwägen der berechneten Menge reinsten Kaliumbichromats erhalten wurde. 10 cem dieser Lösung wurden in den Tropftrichter gefüllt; im Zersetzungsgefäss befand sich eine Mischung von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd ungefähr bekannten Gehaltes. Die beim Eintropfen des Bichromats in diese Lösung eintretende Blaufärbung verschwand erst nach etwa 20 Minuten. Erst dann blieb natürlich das entwickelte Gasvolumen constant. Tabelle 2 enthält die Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 2. Zersetzung bei einem Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd.

0.01-n. K ₂ Cr ₂ O ₇ ccm	H ₂ O ₂		Ueberschuss an H ₂ O ₂	10-procentige H ₂ SO ₄ ccm	Barometer auf 0° reducirt	Temperatur Grad	O ₂ ccm	O ₂ reducirt auf 0° und 760 mm Hg	1 Atom Cr entspricht Atomen O ₂
	pCt.	ccm							
10	0.3	10	8 fach	10	742.0	15.90	1.80	1.63	4.37
10	0.3	10	8 »	10	741.7	16.94	1.80	1.62	4.35
10	3	10	80 »	5	732.4	13.78	2.00	1.80	4.88
10	3	10	80 »	5	732.3	14.02	2.05	1.85	4.97
10	3	10	80 »	5	735.4	13.22	1.90	1.73	4.65
10	3	10	80 »	10	735.3	14.27	1.95	1.76	4.73
10	3	10	80 »	10	735.2	14.34	1.95	1.76	4.73
10	3	10	80 »	10	735.2	14.72	1.80	1.62	4.35
10	3	10	80 »	10	742.1	15.74	1.70	1.54	4.14
10	30	5	400 »	10	742.0	15.86	1.70	1.54	4.14
10	30	7.5	600 »	10	742.1	15.72	1.80	1.63	4.37

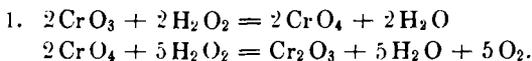
Hoben sich bei der ersten Versuchsreihe die beiden Fehlerquellen einigermaassen auf, indem die Uebersättigung der Lösung an Sauerstoff den gewonnenen Werth verkleinerte, ein unerwünschter, aber unvermeidlicher Ueberschuss der anderen Reactionscomponente in einer kleinen Zone der Flüssigkeit ihn aber zu vergrössern strebte, so wirken hier beide Fehlerquellen nach derselben Seite und verkleinern den gewonnenen Werth.

Der wahre Werth dürfte also um wenige Procente höher als der beobachtete Mittelwerth 4.51 liegen. Die Abweichungen der einzelnen Versuchsergebnisse vom Mittelwerthe erscheinen auch hier gering, wenn man bedenkt, dass der Ueberschuss an Wasserstoffsperoxyd vom 8-fachen bis zum 600-fachen des theoretischen Werthes variirt wurde.

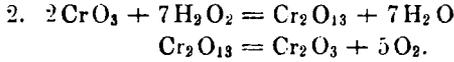
Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf überschüssiges Wasserstoffsperoxyd für 1 Atom Chrom bis 5 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden können.

Für diese Reaction lassen sich zwei Umsetzungsgleichungen aufstellen.

Nehmen wir an, dass das gebildete Zwischenproduct mit weiteren Mengen Wasserstoffsperoxyd in der gleichen Weise zerfällt wie die Chromsäure, dass also ein Atom Sauerstoff aus dem Wasserstoffsperoxyd und ein Atom Sauerstoff aus dem Zwischenproducte zu molekularem Sauerstoff zusammentreten, so erhalten wir folgendes Gleichungssystem:



Zerfällt aber das Zwischenproduct auch bei Gegenwart eines Ueberschusses von Wasserstoffsperoxyd zu Chromoxyd, ohne mit dem Wasserstoffsperoxyd in Reaction zu treten, so müssen wir folgenden Reactionsverlauf annehmen:



Die Entscheidung, welche von diesen beiden Gleichungen den Thatsachen entspricht, liess sich leicht erbringen, indem man die Zersetzung des Zwischenproductes bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsperoxyd untersuchte. Und das war nunmehr möglich, da sowohl Derivate von CrO_4 ¹⁾ wie von Cr_2O_3 ²⁾ leicht in krystallisirtem Zustande dargestellt werden können.

Zersetzung der Ueberchromsäuren mit Wasserstoffsperoxyd.

Die bei der Zersetzung überchromsaurer Salze in saurer Lösung entwickelte Sauerstoffmenge wurde volumetrisch gemessen und mit dem Sauerstoffquantum verglichen, das bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsperoxyd durch die gleiche Salzmenge entbunden wurde. Erfolgte die Zersetzung überchromsaurer Salze im zweiten Falle unter Mitwirkung des Wasserstoffsperoxyds, so musste dann die doppelte Menge Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Diese Versuche wurden in demselben Zersetzungsapparat und in der gleichen Weise wie die Sauerstoffbestimmungen der überchromsauren Salze ausgeführt.

1. K_2CrO_6 .

Substanz g	Zersetzungsgefäss			O_2 ccm	red. Bar.	Temp.	O_2 pCt.
	10-proc. H_2SO_4 ccm	H_2O_2 ccm pCt.					
0.1123	20	—	—	21.65	735.4	14.3	24.9
0.1158	10	20	3	21.03	733.8	14.3	23.4
0.1238	10	15	30	22.70	734.1	15.6	23.5
0.1431	10	15	30	23.25	735.5	14.8	21.0
			2. $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$				
0.0490	20	—	—	5.20	735.0	21.43	13.2
0.1423	10	15	30	20.30	665.2 ³⁾	15.38	16.5
0.0718	10	15	30	6.10	730.5	13.38	11.0

¹⁾ Wiede, diese Berichte 30, 2178 [1897].

²⁾ Riesenfeld, diese Berichte 38, 1885 [1905].

³⁾ Bei diesem Versuche musste, da die Theilung des Volumometers erst bei 20.00 begann, das Volumen bei Unterdruck abgelesen werden. Es ist daher hier nicht der wahre Barometerstand, sondern der im Zersetzungsgefässe herrschende Druck angegeben.

Dass die bei der Zersetzung von $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ entwickelte Sauerstoffmengen stark von einander abweichen, rührte daher, dass hierbei nicht aller Sauerstoff gasförmig entweicht, sondern sich in der Lösung neben Chromoxydsalz wechselnde Mengen von Wasserstoffsuperoxyd bilden.

Wie wir aus diesen Versuchen sehen, ist die entbundene Sauerstoffmenge annähernd dieselbe, gleichgültig ob die Zersetzung des überchromsauren Salzes in saurer Lösung, in einer Lösung von 3-procentigem oder von 30-procentigem Wasserstoffsuperoxyd erfolgt. Das Wasserstoffsuperoxyd beteiligt sich also garnicht an der Reaction. Damit ist nun auch erwiesen, dass das zweite der von uns aufgestellten Reactionsschemata richtig ist.

Es bildet sich also bei der Zersetzung der Chromsäure durch einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd hauptsächlich eine Ueberchromsäure der Formel H_3CrO_8 .

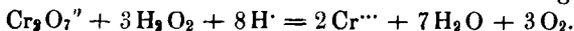
Diese ruft, wie man bei der Auflösung ihrer Salze in Säuren direct beobachten kann, intensive Blaufärbung der Lösung hervor. Bei ihrer Reduction zu Chromoxydsalz werden alsdann für 1 Atom Chrom 5 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Da die experimentell gefundene Sauerstoffmenge stets etwas kleiner als 5 Atome Sauerstoff für 1 Atom Chrom war, so ist es möglich, dass sich neben der Ueberchromsäure H_3CrO_8 eine sauerstoffärmere Ueberchromsäure bildet. So könnte sich etwa, wenn auch in sehr geringer Menge, die Ueberchromsäure der Formel H_3CrO_7 bilden, die bei ihrer Zersetzung zu Chromoxydsalz für 1 Atom Chrom 4 Atome Sauerstoff abgibt. Auch diese Säure ist, wie ihre Salze, intensiv blau gefärbt, ihr Kalium- und Ammonium-Salz wurde in krystallisirter Form erhalten. Die Ueberchromsäure der Formel HCrO_5 und das Anhydrid CrO_4 aber, denen ja ebenfalls noch die Eigenschaft zukommt, eine ätherische Lösung blau zu färben, können sich nur in einer praktisch völlig zu vernachlässigenden Menge bilden, denn bei ihrer Reduction zu Chromoxydsalz werden pro Atom Chrom nur 3 bezw. $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

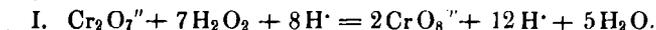
Damit ist die Frage entschieden, welche von den höheren Oxydationsproducten des Chroms, die sich sämmtlich mit blauer Farbe in Aether zu lösen vermögen, bei der Einwirkung von Chromsäure auf einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd hauptsächlich entsteht, und so der Reactionsverlauf dieser Umsetzung nunmehr geklärt.

In saurer Lösung erfolgt bei einem Ueberschuss von Chromsäure eine directe Reduction zu Chromoxyd, indem je 1 Atom Sauerstoff aus der Chromsäure und 1 Atom aus dem Wasserstoffsuperoxyd

zu molekularem Sauerstoff zusammentreten. Die Gleichung der Umsetzung, die natürlich über den Reactionsverlauf nichts aussagt¹⁾, lautet:



Bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsperoxyd hingegen bildet sich erst ein blau gefärbtes Zwischenproduct der Formel H_3CrO_8 , das dann unter Sauerstoffentwicklung in Chromoxydsalz zerfällt; die Reaction verläuft also in mindestens 2 Stufen:



Analog zu dieser Umsetzung kann man annehmen, dass in alkalischer Lösung sich zunächst die Salze der Ueberchromsäure H_3CrO_8 bilden. In der That wurde ja das entsprechende Natrium-, Kalium- und Ammonium-Salz durch directe Oxydation von alkalischer Chromatlösung durch verdünntes Wasserstoffsperoxyd dargestellt. Diese Salze sind in verdünnter, wässriger Lösung gelb bis gelbbraun gefärbt und zersetzen sich in alkalischer Lösung unter erheblicher Wärmeentwicklung zu Chromat. Sorgt man nicht, wie es bei der Darstellung dieser Salze geschieht, für ausreichende Kühlung, so wird keine Abscheidung der überchromsauren Salze stattfinden, sondern das gebildete Salz wird sich, ehe es eine erhebliche Concentration erreicht hat, spontan wieder zu Chromat zersetzen, entsprechend den Gleichungen



So wird die anfänglich vorhandene Chromatmenge immer wieder regenerirt, bis alles Wasserstoffsperoxyd zersetzt ist. Eine kleine Menge Chromat kann mithin grosse Mengen Wasserstoffsperoxyd zersetzen, ohne dass eine Spur des anfänglich vorhandenen Chromats nach Beendigung der Reaction verbraucht ist. Das Chromat verhält sich also bei dieser Reaction, wie Berthelot auffand, als ein typischer »Katalysator«.

¹⁾ Nimmt man auch bei dieser Reaction die Bildung eines Zwischenproductes an, so müssten nach obiger Gleichung Salze der Ueberchromsäure HCrO_3 entstehen. Anorganische Salze dieser Säure sind bisher nicht dargestellt; die organischen Salze sind blau gefärbt, während bei dieser Reaction, wie oben ausdrücklich betont wurde, keine Blaufärbung beobachtet werden konnte. Eher könnte man annehmen, dass sich Derivate des Chromsäureanhydrids bilden. $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ liefert bei seiner Reduction zu Chromoxydsalz Sauerstoff und Wasserstoffsperoxyd. Letzteres könnte mit einer neuen Menge Chromsäure reagieren. Dann würden mehr als $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff für 1 Atom Chrom entwickelt, was mit obiger Beobachtung (2.89 Atome Sauerstoff für 1 Atom Chrom) übereinstimmt.