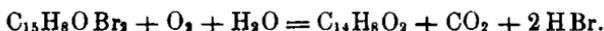


$C_{15}H_8OBr_2$ .	Ber. C 49.4,	H 2.2,	Br 43.9.
	Gef. I/II. » 50.2, 50.4,	» 3.1, 2.9,	» 42.3.
	» III. » 48.7,	» 2.5,	» 44.7,

welche angesichts der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit als genügend betrachtet werden können. Die Konstitution der Verbindung ist wie oben zu deuten. Der Bildungsvorgang besteht offenbar in der Zertrümmerung des Allylenrestes durch die beträchtliche Belastung mit Bromatomen. Die Gruppe  $CBr_2$  ist der bei dieser Spaltung am Anthrachinon-Kohlenstoff haftend gebliebene Rest des Allylens. Er ist an den Anthron-Rest nur äußerst lose gebunden, so daß er durch Feuchtigkeit und Luft sofort abgespalten wird nach der Gleichung:



Diese Gleichung ließ sich durch eine indirekte quantitative Analyse leicht bestätigen, bei welcher die Substanz durch Übergießen mit wäßrigem Alkohol zersetzt und nach 24-stündigem Stehen das Anthrachinon und der gebildete Bromwasserstoff bestimmt wurden:

0.2125 g Sbst.: 0.1195 g Anthrachinon, 0.2134 g AgBr.

$C_{15}H_8OBr_2$ . Ber. Br 43.9,  $C_{14}H_8O_2$  57.1.  
Gef. » 42.7, » 56.2.

Das Anthrachinon war bromfrei und erwies sich auch bei der Kohlenwasserstoffbestimmung als völlig rein.

Organisches Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 492. Eugen Spitalsky: Über die Katalyse des Wasserstoff-superoxyds.

Erwiderung auf die »kritischen Bemerkungen« von  
Hrn. E. H. Riesenfeld<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In einem Angriff, dessen Ton in keinem erklärlichen Verhältnis zu unserer Meinungsverschiedenheit steht, unterzog Hr. E. H. Riesenfeld die von mir in einer Untersuchung über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze<sup>2)</sup> erhaltenen experimentellen Resultate, sowie besonders ihre von mir gegebene Deutung einer Kritik, deren Kernpunkt, wie man bei der Lektüre der Riesenfeldschen »kritischen Bemerkungen« unmittelbar sieht, in dem Vor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 2832 [1908].

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. 53, 184 und 56, 72 [1907].

wurf zu liegen scheint, als ob ich eben die Untersuchungen von Hrn. Riesenfeld zu wenig berücksichtigt hätte. Dadurch sollen in der von mir gegebenen Deutung der experimentellen Resultate sehr grobe Fehler entstanden sein. Deswegen sollte ich »den Reaktionsverlauf falsch gedeutet« und aus meinen »Geschwindigkeitsmessungen falsche Schlüsse gezogen« haben; es zeige auch noch »ein Verkennen der Erscheinungen«, wenn ich meiner Bewunderung Ausdruck gegeben habe, wie mannigfaltig der Reduktionsverlauf in einem scheinbar so einfachen System (Chromsäure und Wasserstoffsperoxyd) sein kann.

Trotzdem die Unrichtigkeit und Grundlosigkeit der Riesenfeldschen Einwände sich schon auf Grund meiner zwei ersten Mitteilungen leicht zeigen läßt, habe ich vorgezogen, die Riesenfeldschen Einwände, so weit sie zu dem experimentellen Tatbestand Beziehung haben, durch die nächstfolgende experimentelle Mitteilung von selbst wegfallen zu lassen.

Im Anschluß an meine demnächst in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinende dritte Mitteilung »Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze« will ich hier nur die mir von Riesenfeld gemachten Vorwürfe kurz besprechen, um auch ihre Unrichtigkeit zu zeigen.

Vorher muß ich aber auf einen experimentellen Einwand von Hrn. Riesenfeld eingehen, der eine spezielle Widerlegung verlangt, da er die von mir in meiner Untersuchung viel benutzte kinetisch-gasometrische Methode betrifft.

Hr. Riesenfeld behauptet nämlich: »In Fällen, in denen die so ermittelte Reaktion erster Ordnung war, liegt sogar die Möglichkeit vor, daß überhaupt keine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde, sondern nur ein Diffusionsvorgang, da eine Lösung, aus der sich Sauerstoff entwickelt, bekanntlich ein inhomogenes, zweiphasiges System darstellt.« Weiter dann: »Bei der Einwirkung von Dichromat auf Wasserstoffsperoxyd z. B. fand Spitalsky diesen vielleicht nur durch einen Diffusionsvorgang hervorgetäuschten monomolekularen Reaktionsverlauf.« Und dann noch: »Dazu sind die untersuchten Erscheinungen, in denen ein Diffusionsvorgang . . . gleichzeitig verläuft . . . .« Indem nun Hr. Riesenfeld so leicht und rücksichtslos den Vorwurf macht, als ob andere »die »bekannten Tatsachen« außer acht lassen, begeht er dabei selbst in allerdeutlichster Weise eben diesen Fehler.

Die gasometrische Methode ist nämlich in ihrer Anwendung zur Untersuchung chemischer Reaktionsgeschwindigkeit zuerst von Bredig und Walton <sup>1)</sup> ausgearbeitet worden. Bei der Anwendung dieser Methode

<sup>1)</sup> Walton, Ztschr. f. phys. Chem. 47, 185 [1904].

zur Untersuchung der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Jodkalium entstand bei diesen Forschern natürlich gleich am Anfang die Frage, wie genau die unmittelbar gemessene Geschwindigkeit der Sauerstoff-Entwicklung der eigentlichen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, und es wurden »bekanntlich« in diesem Sinne von Walton spezielle Versuche gemacht, wobei sich ergeben hat, daß bei kleiner Tourenzahl des Schüttelapparates die nach der Geschwindigkeit der Sauerstoff-Entwicklung berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit der Erhöhung der Schüttelgeschwindigkeit ansteigen; von einer gewissen Tourenzahl an aber (300 Touren pro Minute) ändert sich die so berechnete Geschwindigkeitskonstante bei einer und derselben Reaktion gar nicht mehr, wenn man die Tourenzahl noch weiter vergrößert.

Dieses experimentelle Ergebnis wurde von Walton ganz berechtigt dahin gedeutet, daß von dieser minimalen Tourenzahl ab die Schüttelgeschwindigkeit jedenfalls groß genug wird, um den überschüssigen Sauerstoff mit einer viel größeren Geschwindigkeit aus der Reaktionsflüssigkeit herauszutreiben, als er durch die Reaktion neugebildet wird, so daß man auf diese Weise unmittelbar die untersuchte Reaktionsgeschwindigkeit mißt, während alle physikalischen Vorgänge, wie die Übersättigung der Flüssigkeit, dann die Diffusion des Gases in der Flüssigkeit, sowie sein Übergang aus der Flüssigkeit in den Gasraum bei der Messung genügend vollständig eliminiert sind.

Außer diesen sehr genauen Kontrollversuchen kann man auch aus den eigentlichen Meßversuchen von Walton die Zuverlässigkeit der gasometrischen Methode ersehen; denn nur bei der vollständigen Unabhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit von dem Diffusionsvorgang konnte sich die gefundene genaue Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstante und Konzentration des Katalysators ergeben haben.

Seitdem ist diese gasometrische Methode mehrere Male von verschiedenen Forschern zu verschiedenen Zwecken angewendet worden, und überall führte sie zu der Aufstellung solcher Gesetzmäßigkeiten, die nur durch eine höchst präzise Methode sich hätten feststellen lassen können.

So wurde besonders von Bredig und Fränkel<sup>1)</sup> mit Hilfe der kinetisch-gasometrischen Meßmethode die Diazoessigester-Katalyse durch

---

<sup>1)</sup> W. Fränkel, Ztschr. f. phys. Chem. **60**, 202 [1907]. B. Holmberg, ebenda **62**, 726 [1908]. Siehe auch besonders G. Bredig, Chemische Kinetik des Diazoessigesters und ihre Anwendungen. Verh. Naturf. Mediz. Vereins Heidelberg **9**, 1 [1907].

H-Ion eingehend untersucht und zu einer der feinsten physikalisch-chemischen Bestimmungsmethoden der H-Ionkonzentration ausgearbeitet.

Die kinetische Diazoessigester-Methode wurde dann von mir zu der Untersuchung des Zustandes der Chromsäure und der Chromate in wäßriger Lösung<sup>1)</sup> angewendet. Auch die in dieser Untersuchung erhaltene, höchst genaue Übereinstimmung bei den ohne besondere Innehaltung immer einer und derselben Schüttelgeschwindigkeit (wie immer Wasserturbine) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt ausgeführten Versuchen könnte sich natürlich nicht ergeben, wenn dabei nach Riesenfeld der Diffusionsvorgang, d. b. die Schüttelgeschwindigkeit, irgend welche Rolle zu spielen hätte; ebenso wie sich in diesem Falle nicht die eindeutig bestimmten Gesetzmäßigkeiten in der Änderung der H-Ionkonzentration mit der Änderung der Verdünnung bzw. der Zusammensetzung der untersuchten Lösungen hätten ergeben können. Dieselbe kinetische Diazoessigester-Methode, die sich auf die gasometrische Meßmethode stützt, wurde dann noch von Walker und Cumming<sup>2)</sup>, sowie von B. Holmberg<sup>3)</sup> zur Bestimmung der H-Ionkonzentration in Lösungen amphoterer Elektrolyte benutzt, wobei sich bekanntlich die beste Übereinstimmung mit den aus der Bredig-Walkerschen Theorie der amphoterer Elektrolyte berechneten Werten der H-Ionkonzentration ergab.

Dann ist die gasometrische Meßmethode von Teletow<sup>4)</sup> im Bredigeschen Laboratorium zu der Untersuchung des Einflusses der Viskosität auf die mikroheterogene Katalyse des Wasserstoffsperoxyds (durch kolloidales Platin) angewendet worden, und es wurde dabei unter anderem genau derselbe Gang der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung konstatiert, wie er früher von Bredig und seinen Mitarbeitern bei der Verfolgung derselben Reaktion mittels der Permanganat-Titration erhalten worden ist. Zum gleichen Resultate für den  $H_2O_2$ -Zerfall mit kolloidalem Pt ist auch unabhängig Hr. F. E. E. Lamplough<sup>5)</sup> gelangt.

In meiner von Riesenfeld einer unrichtigen Kritik unterzogenen Untersuchung der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze ist nun genau dieselbe gasometrisch-kinetische Meßmethode mit einigen Verbesserungen in der Apparatur-Konstruktion<sup>6)</sup> in Anwendung gekommen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **54**, 265.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 578. <sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Teletow, Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1906, 71.

<sup>5)</sup> Proceed. Cambridge Philos. Soc. **14**, 580 [1908].

<sup>6)</sup> Vergl. Ztschr. f. anorg. Chem. **54**, 274 Anm.

Auch muß ich hier Hrn. Riesenfeld darauf aufmerksam machen, daß er selbst die gasometrisch-kinetische Meßmethode in seiner Untersuchung der Überchromsäuren benutzt hat, indem er die Ermittlung der Reaktionsordnung bei der Zersetzung der überchromsauren Salze zu der (theoretisch freilich sehr bedenklichen) Bestimmung ihres Molekulargewichtes anwenden wollte<sup>1)</sup>.

Im Gegensatz zu seinem eigenen Vorgehen behauptet also Hr. Riesenfeld jetzt willkürlich, daß von mir »überhaupt keine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde, sondern nur ein Diffusionsvorgang«, trotzdem Hr. Riesenfeld auch bei der Betrachtung der von mir beschriebenen kinetischen Gesetzmäßigkeiten nebst der von mir mehr als einmal besonders betonten sehr genauen Reproduzierbarkeit<sup>2)</sup> der komplizierten Geschwindigkeitskurven schon zu der Überzeugung hätte gelangen können, daß eine solche Genauigkeit nur bei vollständiger Ausschließung methodischer Fehler zu erzielen ist.

Da ich nun in der von mir fortgesetzten vergleichenden Untersuchung der  $H_2O_2$ -Katalyse durch verschiedene homogene Katalysatoren die höchst bequeme gasometrische Methode anwende und im weiteren anwenden werde, sah ich mich genötigt, ihre zweifellose Zuverlässigkeit auf eine von der bisherigen unabhängige Weise nochmals besonders experimentell zu prüfen, um nun durch diese Versuche nebst allen oben zitierten Arbeiten diese immer mehr Anwendung findende Methode vor der Wiederholung solcher ungerechtfertigten Angriffe ein für allemal zu schützen.

Die Versuche sind in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Konikoff wie folgt ausgeführt worden:

Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch das Kaliumbichromat (welcher Fall eben besonders von Hrn. Riesenfeld angezweifelt worden ist) gemessen und zwar einmal mit Hilfe der gasometrischen Methode, wie immer, das andere Mal — in der Weise, daß von Zeit zu Zeit aus dem Reaktionskölbchen kleine Flüssigkeitsproben herausgenommen und in Bezug auf die Konzentration des noch unzersetzt gebliebenen Wasserstoffsuperoxyds durch Titration mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung analysiert wurden.

Da nun die Reaktion unter den untersuchten Bedingungen ziemlich schnell geht, so mußte ein Mittel gefunden werden, um die Reaktion in der herauspipettierten Probe in einem beliebig bestimmten Momente möglichst schnell zum Stillstand zu bringen.

<sup>1)</sup> Riesenfeld, Ber. d. Naturforsch. Ges. Freiberg i. Br. 17, 47 [1906].

<sup>2)</sup> Vergl. besonders 2. Mittlg. 1. c., S. 85, Anm. 2.

Außerdem mußte auch die Schwierigkeit der genauen Abmessung der stark Gas entwickelnden Flüssigkeitsproben überwunden werden. Durch den folgenden Kunstgriff wurden nun diese beiden Ziele erreicht.

Es wurden eine Reihe numerierter Wäggläschen mit je 10 ccm dreifach-normaler Schwefelsäure beschickt und vor dem Versuche ausgewogen. Die zu analysierende Flüssigkeitsprobe wurde dann jedesmal mit einer 3-ccm-Pipette — nur ungefähr, ohne besondere Rücksicht auf die Marke — aus dem im Thermostaten befindlichen Reaktionskölbchen genommen und in eines der Wäggläschen schnell ausgegossen.

In der stark sauren Lösung reduzierte sich nun die Chromsäure durch das Wasserstoffsperoxyd momentan zu Chromoxyd, und in demselben (zu notierenden) Moment hörte die Katalyse vollständig auf. Das Wäggläschen wurde dann wieder gewogen und aus der Differenz das Gewicht der Flüssigkeitsprobe bestimmt. Nach der Titration mit einer verdünnten Permanganatlösung wurde nun die Anzahl Kubikzentimeter der Permanganatlösung, die auf 1 ccm der Reaktionsflüssigkeit verbraucht waren, berechnet.

Es mußten aber dann noch die bei den beschriebenen Manipulationen eventuell zu berücksichtigenden Fehler ermittelt werden. Man könnte dabei an folgende denken: 1. Bei der Umrechnung des unmittelbar bestimmten Gewichtes der Flüssigkeitsprobe in ihr Volum, 2. bei der im Wäggläschen stattfindenden Reduktion des Katalysators durch das nachher zu analysierende Wasserstoffsperoxyd und 3. bei der eventuell auftretenden Gewichtsveränderung der Flüssigkeitsprobe wegen der Gasentwicklung einerseits und durch die nach der Reduktion des Katalysators zurückbleibende Menge Wasser als Zersetzungsprodukt des Wasserstoffsperoxyds andererseits.

1. Da in der Literatur keine Dichtebestimmungen an verdünnten, hier in Betracht kommenden Wasserstoffsperoxydlösungen vorlagen, habe ich ein paar solcher Bestimmungen im Ostwaldschen Pyknometer ausgeführt, um einen Anhaltspunkt über die nach dem Maße der Wasserstoffsperoxyd-Zersetzung stattfindenden Dichteänderungen der Reaktionsflüssigkeit unmittelbar zu haben, wobei folgende Werte erhalten wurden.

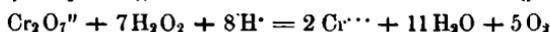
Tabelle 1.

Molarität des $H_2O_2$	Dichte $d_{14.6}^{14.8}$
0.986	1.0116
0.1972	1.0024
0.00788	1.0002

Da nun die Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds in den Versuchen mit Kaliumbichromat 0.2 Moleküle nicht überstieg, so würde die Vo-

lumenkorrektur in der Mitte der Reaktion rund 0.05 % des jeweils bestimmten Gewichtes betragen, während die gewöhnlich zu erzielende und vollständig genügende Genauigkeit bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit kaum größer, als etwa 0.5 % ist. Somit konnte die Volumenkorrektur vernachlässigt werden und das unmittelbar bestimmte Gewicht der Flüssigkeitsprobe für ihr Volum angenommen werden.

2. Die Korrektur für die bei der Reduktion des Katalysators verbrauchte Menge Wasserstoffsperoxyd läßt sich mit Hilfe der von Riesenfeld für die Reduktion der Chromsäure in saurer Lösung durch das überschüssige Wasserstoffsperoxyd aufgestellten stöchiometrischen Beziehung:



leicht berechnen. Die gebrauchte Konzentration des Kaliumbichromats war in einer Versuchsreihe gleich 0.00048, in der anderen 0.00024 Gramm-Ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ . Da nun bei der Reduktion unter den genannten Bedingungen für jedes Gramm-Ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  7 Gramm-Moleküle Wasserstoffsperoxyd verbraucht werden, so gehen also in 1 ccm der Reaktionsflüssigkeit 0.0008.7 Gramm-Mol. Wasserstoffsperoxyd verloren, was nun 0.35 resp. 0.17 ccm der für die Titration angewandten 0.0968-molaren (in Bezug auf Wasserstoffsperoxyd) Kaliumpermanganatlösung entspricht. Dies ist eben die Korrektur, die man nach der Titration mit Kaliumpermanganatlösung zu jeder für 1 ccm der genommenen Flüssigkeitsprobe berechneten Anzahl Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung zu addieren hat.

3. Was nun endlich die eventuellen Fehlerquellen durch die Gewichtsveränderungen wegen der vorherigen Übersättigung der Reaktionsflüssigkeit an Sauerstoff und andererseits wegen des Zurückbleibens des bei der Reduktion des Katalysators in der zu titrierenden Flüssigkeit gebildeten Wassers anbetrifft, so kommen dieselben gar nicht in Betracht, weil ja die in der ruhig stehenden Reaktionsflüssigkeit freilich vorhandene starke Uebersättigung an Sauerstoff bei der Herausnahme der Probe zum größten Teil aufgehoben wird und die eventuell mitgewogene Gasmenge ihrem Gewicht nach relativ nur unendlich klein sein kann, ebenso wie das Gewicht des bei der Reduktion gebildeten Wassers in der fünften Dezimale liegt.

In den Tabellen 2 und 4 sind nun die wiederholt mit sehr guter Übereinstimmung ausgeführten Versuche mitgeteilt. Es befinden sich in der ersten Spalte die Zeit in Minuten von dem als 0 angenommenen Momente ab  $-t$ ; in der zweiten das Gewicht der genommenen Flüssigkeitsprobe  $-G$ ; in der dritten die von 1 ccm (Gramm) der Flüssigkeit verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Permanganatlösung plus der oben angegebenen Korrektur (0.35 resp. 0.17 ccm)  $-n$ ; in der vierten die daraus berechnete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung.

Zum Vergleich sind in den Tabellen 3 und 5 die für dieselben Konzentrationen des Katalysators bei derselben Temperatur 25° mit der gasometrischen Methode, wie immer, gemachten Versuche angeführt.

Tabelle 2.

Titration mit Permanganatlösung.  
 Konzentration des Kaliumbichromats = 0.00048.  
 Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds = 0.162.  
 Korrektur = + 0.35 ccm der Kaliumpermanganatlösung.

t	G	n	0.4343 K. 10 <sup>4</sup>
0	2.7288	14.55	
8.5	2.4336	12.78	66.4
18	2.205	11.01	67.3
28	2.5395	9.45	67.0
43	2.4578	7.51	66.8
63	2.5136	5.64	65.3
93	2.4218	3.80	62.7

Tabelle 3.

Gasometrische Methode.  
 Konzentration des Kaliumbichromats = 0.00048.  
 Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds = 0.176.

t	a-x	0.4343 K. 10 <sup>4</sup>
0	36.2	
8	32.0	67.4
17	27.9	66.9
27	23.9	66.6
37	20.6	66.3
47	17.8	65.4
62	14.5	64.2
74	12.3	63.4

Tabelle 4.

Titration mit Kaliumpermanganatlösung.  
 Konzentration des Kaliumbichromats = 0.00024.  
 Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds = 0.162.  
 Korrektur = + 0.17 ccm Kaliumpermanganatlösung.

t	G	n	0.4343 K. 10 <sup>4</sup>
0	2.3504	16.98	
8	2.3472	15.89	36.4
18	2.3676	14.70	35.3
28	2.3082	13.56	34.9
43	2.1410	12.03	34.8
64	2.4834	10.12	35.1
88	2.5334	8.32	35.2

Tabelle 5.

Gasometrische Methode.

Konzentration des Kaliumbichromats = 0.00024.

Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds = 0.182.

t	a-x	0.4348 K. 10 <sup>4</sup>
0	43.15	
10	39.76	35.5
20	36.69	35.2
31	33.55	35.3
42	30.79	34.9
70	24.77	34.4
90	21.33	34.0

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den nach beiden vollständig unabhängigen Methoden erhaltenen Resultaten eine ganz genügende und jedenfalls eine nicht schlechtere, als zwischen den einzelnen, mit einer und derselben Methode ausgeführten Parallelversuchen <sup>1)</sup>.

Es wurden auch mit freier Chromsäure analoge Versuche gemacht. Da sich nun bis jetzt bei dieser katalytischen Reaktion die Geschwindigkeitskurven nicht durch eine bestimmte mathematische Gleichung haben wiedergeben lassen, so wurde hier der Vergleich der beiden in Betracht kommenden Methoden auf graphischem Wege durchgeführt. Es wurde die Konzentration des noch jeweils unzersetzten Wasserstoffsperoxyds in einem Versuche mit der gasometrischen, in einem anderen, genau gleichen Parallelversuche durch die Titration mit der eingestellten Permanganatlösung bestimmt. Um die Anfangsunregelmäßigkeiten von dem Vergleiche auszuschließen und andererseits den Vergleich der den beiden Parallelversuchen entsprechenden Umsatzkurven von einer und derselben Konzentration des Wasserstoffsperoxyds ab durchführen zu können, habe ich zunächst die erhaltenen Konzentrationswerte auf der Ordinatenachse eines Koordinatensystems mit der Zeit auf der Abszissenachse aufgetragen und durch die Interpolation die einer fixierten Konzentration des Wasserstoffsperoxyds (0.3 Mol.) in jedem der beiden Parallelversuche entsprechenden Zeitmomente abgelesen. Der eigentliche Vergleich gestaltete sich dann in der Weise, daß die zwei, nach beiden Methoden bestimmten Umsatzkurven ebenso wie vorher, auf einem und demselben Koordinatensystem aufgetragen wurden, nur wurde die Zeit in jedem Versuche von dem oben erwähnten Moment als Anfangsmoment ab gerechnet.

<sup>1)</sup> Vergl. erste Mitteilung, l. c. S. 187.

In den beiden Tabellen 6 und 7 und Fig. 1 sind nun zwei solche Versuche angeführt.

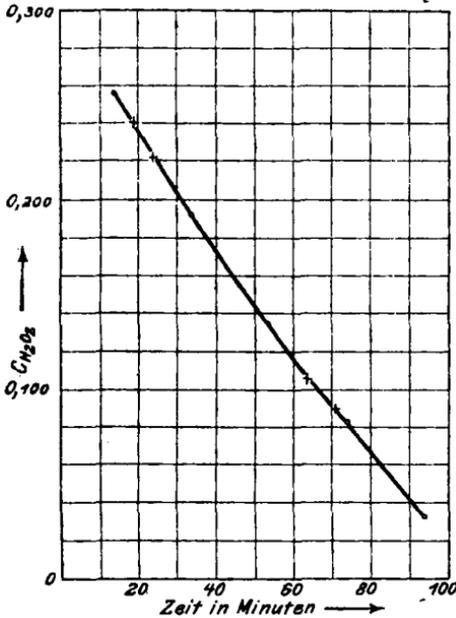
Tabelle 6.  
Konzentration des Chromsäure  $C_{CrO_3} = 0.00298$ .  
Titration mit Kaliumpermanganatlösung.

t	$C_{H_2O_2}$
0	0.300
19	0.240
24	0.223
63,5	0.106
70.5	0.091

Tabelle 7.  
Gasometrische Methode.

t	$C_{H_2O_2}$
0	0.300
14	0.256
34	0.193
54	0.135
74	0.083

Figur 1.



Katalyse des  $H_2O_2$  durch freie Chromsäure  
 $C_{CrO_3} = 0.00298$ .

○ — Gasometrische Methode  
× — Titration mit  $KMnO_4$ -Lösung

Auch hier ist die Übereinstimmung eine sehr gute, die Umsatzkurven fallen praktisch vollständig zusammen.

Somit können wir als endgültig bewiesen betrachten, daß die mit der gasometrischen Methode erhaltenen Resultate von den Übersättigungs- und Diffusionserscheinungen in der Reaktionsflüssigkeit vollständig unabhängig sind und grade die in Betracht kommenden Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeit getreu wiedergeben.

Dies war der einzige experimentelle, nunmehr noch besonders widerlegte Einwand von Hrn. Riesenfeld.

Ebenso wie in diesem, wie wir gesehen haben, grundlosen Einwand, war Hr. Riesenfeld auch in seinen Vorwürfen nicht besonders vorsichtig und schrieb mir Behauptungen zu, die ich niemals ge-

macht habe und auch nie machen würde, wenn ich die Untersuchungen von Hrn. Riesenfeld auch wirklich nicht berücksichtigt oder gar nicht gekannt hätte.

So will Hr. Riesenfeld aus dem von mir in der Zusammenfassung der Resultate natürlich möglichst kurz gefaßten Absatze über die teilweise Reduktion der Chromsäure ersehen, daß ich mir die in saurer Lösung vor sich gehende Reduktion der Chromsäure durch das Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung als eine Reaktion vorstelle, die ohne Bildung von Zwischenprodukten vor sich geht.

Man braucht nun die Riesenfeldschen Untersuchungen nicht einmal zu kennen, um zu wissen, daß die bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt auftretende blaue Überchromsäure als ein bequemer und empfindlicher analytischer Nachweis für Chromsäure, sowie für Wasserstoffsperoxyd dient; und ich konnte allerdings nicht glauben, daß dadurch, daß ich diese als solche allgemein bekannte Tatsache in der kurz gefaßten Zusammenfassung nicht extra unter Bezugnahme auf die Riesenfeldschen Ergebnisse erwähne, »damit die Arbeiten« von Hrn. Riesenfeld »umgestoßen werden« können.

Daß ich in meiner ganzen Arbeit über die Katalyse auf dem Standpunkte der Zwischenproduktbildung stehe, braucht, glaube ich, einem aufmerksamen Leser meiner Abhandlungen kaum noch erwähnt zu werden. Daß ich andererseits die vor meinen Arbeiten gemachten Beobachtungen als Basis für meine kinetischen Untersuchungen betrachte und von denselben ausgehe, könnte Hr. Riesenfeld wenigstens daraus ersehen, daß ich in meiner ersten Mitteilung über die Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze gleich am Anfang fast alle in Betracht kommenden, hauptsächlich von Hrn. Riesenfeld erhaltenen Resultate speziell erwähne, um mich im Weiteren, wo es am Platze ist, auf sie zu beziehen. So gebe ich z. B. die Zusammensetzung der wahrscheinlichen Zwischenprodukte überall nach Riesenfelds einwandfreien Analysen an.

Wenn ich dagegen bei der Interpretierung meiner kinetischen Ergebnisse nicht so eingehend die Resultate präparativer Untersuchungen verwende, so liegt dies daran, daß zwischen den Bedingungen, unter welchen verschiedene überchromsaure Salze in festem Zustande von Riesenfeld, sowie schon früher von verschiedenen Forschern dargestellt wurden, und den Bedingungen, unter welchen die katalytische Reaktion untersucht wurde, eine so große Differenz vorhanden ist, daß die präparativen Ergebnisse nur äußerst vorsichtig auf die kinetischen Gesetzmäßigkeiten zu übertragen sind, zumal auch die von Hrn. Riesenfeld ausgeführten Versuche über die stöchiometrischen Beziehungen bei der Reaktion des Wasserstoffsperoxyds mit Chromsäure

sich nur auf die Reduktionsreaktion der Chromsäure in relativ stark saurer Lösung erstrecken<sup>1)</sup>, während die von mir untersuchte Katalyse in sehr verdünnten Lösungen und in Gegenwart sehr kleiner H-Ionmengen vor sich geht.

Es liegt bekanntlich eben darin der experimentelle Schwachpunkt der Zwischenprodukttheorie der Katalyse, daß die präparative Reindarstellung aus konzentrierten Lösungen verschiedener Additionsprodukte noch keinen ohne weiteres bindenden Beweis für das Entstehen eben dieser Verbindungen als Zwischenprodukte bei den meist in verdünnten Lösungen der Untersuchung zugänglichen katalytischen Reaktionen repräsentiert.

Speziell bei der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds, wo die Bildung der Zwischenprodukte als ein umkehrbarer Vorgang mit einem eventuell sehr komplizierten Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Additionsprodukten des Wasserstoffsperoxyds an den Katalysator zu betrachten ist, kann man nach einer auch noch so systematischen Darstellung aus sehr konzentrierten gekühlten Lösungen verschiedener Additionsprodukte nie behaupten, daß eben diese und nur diese Verbindungen sich bei der Einwirkung des Katalysators auf Wasserstoffsperoxyd zumal bei der Variation der Versuchsbedingungen, wie Temperatur und Verdünnung, bilden<sup>2)</sup>.

Es brauchte sich daher Hr. Riesenfeld kaum zu wundern bzw. sich »mit der Schlußweise Spitalskys nicht einverstanden erklären«, wenn ich in meinen sehr verdünnten Lösungen bei ihrer Betrachtung mit bloßem Auge keinen Farbunterschied zwischen den durch Mono- und Bichromat hervorgerufenen Zwischenprodukten wahrnehmen konnte, während Hr. Riesenfeld bei der Einwirkung konzentrierter (dazu noch stark alkalischer) Monochromatlösungen die roten — und bei der Einwirkung des Bichromats — die blauen Perchromate darstellte.

Aus demselben Grunde kann ich auch natürlich nicht an der von mir nur angedeuteten Vermutung festhalten, daß dieses Zwischenprodukt das Salz der Riesenfeldschen Überchromsäure  $H_2CrO_8$  und nicht das der Säure  $H_2CrO_7$  ist<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Riesenfeld, l. c. S. 52, sowie diese Berichte 41, 2826 [1908].

<sup>2)</sup> Dies wird Hr. Riesenfeld wohl zugeben wollen, indem er sogar in Bezug auf die präparativen Bedingungen selbst glaubt, daß es »noch nicht hinreichend sichergestellt zu sein scheint, ob nicht etwa außer den bisher gefundenen noch weitere Wasserstoffsperoxyd-Additionsprodukte existieren«. (Ber. Naturf. Ges. 17, 43.)

<sup>3)</sup> Wenn ich übrigens in meiner ersten Mitteilung Hrn. Riesenfeld die Beobachtung irrümlicherweise zuschrieb, daß »schon bei der Einwirkung von Bichromat allein die blaue Farbe entsteht«, so kam dies daher, daß Hr.

Man ist bekanntlich auch meistens darauf angewiesen, nur die mehr oder weniger eindeutigen äußerlichen Anzeichen, wie z. B. die Farbe und dergl., oder, wo zugänglich, die entsprechenden quantitativen Beziehungen als einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Natur und der Zusammensetzung des vermuteten Zwischenproduktes zu benutzen.

Aber auch hier ist man in der Wahl sehr beschränkt, da ja sehr oft solche Anzeichen oder Beziehungen von der Bildung verschiedener Zwischenprodukte herrühren können und daher über die Individualität derselben nichts aussagen.

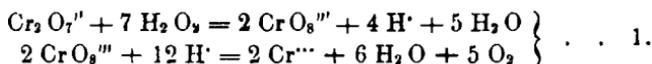
So wollte z. B. Hr. Riesenfeld, indem er irrtümlicherweise glaubte, daß ich die Bildung der blauen Überchromsäure als Zwischenprodukt bei der Reduktion der Chromsäure durch das  $H_2O_2$  in saurer Lösung leugne, einen Beweis für »die Richtigkeit« seiner »Auffassung« in der von mir festgestellten Tatsache ersehen, daß die freie Chromsäure (ohne fremde Säure) durch das überschüssige Wasserstoffsperoxyd nur zu 28% reduziert wird. Diese Reduktionsgrenze sollte nach Riesenfelds Meinung dadurch und nur dadurch bedingt werden, daß dabei als Zwischenprodukt die freie Überchromsäure  $H_2CrO_5$  gebildet wird, bei deren Zersetzung unter Bildung des Chromiions 4 H-Ionen verbraucht werden. Übrigens irrt Hr. Riesenfeld auch hier, wenn er glaubt, daß ich »die bekannte Tatsache außer acht gelassen« habe, »daß bei der Reduktion von Chromat zu Chromiion Säure verbraucht wird«, weil es mir, ebenso wie wahrscheinlich auch Hr. Riesenfeld wohlbekannt ist, daß fast alle Oxydations- bzw. Reduktionsreaktionen von dem Verbrauch von  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen begleitet sind. Auch in meiner zweiten Mitteilung habe ich mehr als einmal, wo es nötig war, den Zusammenhang zwischen der Anwesenheit von H-Ionen und Reduktion der Chromsäure zu Chromiion erwähnt, ohne natürlich auf die spezielle Besprechung dieser allgemein bekannten Tatsache als solcher noch näher einzugehen<sup>1)</sup>. Dagegen begeht Hr. Riesenfeld in seiner Kritik insofern einen Fehler, als er glaubt, daß der Verbrauch von genau 8  $H^+$ -Ionen für die Reduktion jedes Grammions  $Cr_2O_7^{2-}$  zu Chromiion »ein neuer Beweis« dafür ist, daß diese Reduktion unter den genannten Be-

---

Riesenfeld die hier in Betracht kommenden Salze der Überchromsäure  $H_2CrO_7$  überall als blaue Perchromate bezeichnet, während das die Farbe einer nicht zu sauren Lösung bestimmende Anion dieser Säure  $H_2CrO_7'$  nach Riesenfeld violett gefärbt ist, welche Farbe mir in sehr verdünnten Lösungen eher braunrot erschien.

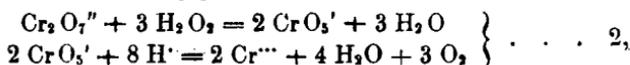
<sup>1)</sup> Vergl. z. B. 2. Mitt. l. c., S. 96.

dingungen grade nach dem von ihm aufgestellten Reaktionsschema<sup>1)</sup> mit Bildung und Zerfall der Überchromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_8$ :



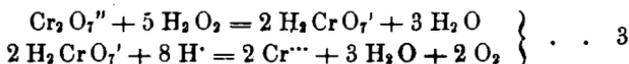
vor sich geht.

Hr. Riesenfeld vergißt nämlich, daß die stöchiometrische Endbeziehung bei einer Reaktion ebenso, wie ihre freie Energie, von dem einen oder anderen Umwege über die Zwischenprodukte unabhängig ist. Übrigens übersieht Hr. Riesenfeld, daß auch schon das andere, in seiner letzten Abhandlung nebenher stehende, von ihm selbst für die Reduktion der Chromsäure (bei einem Überschuß derselben) aufgestellte Gleichungspaar (2):



schließlich ebenso den Verbrauch von 8 H-Ionen für die Reduktion eines  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ions verlangt.

Aber auch bei der Bildung jeder anderen Überchromsäure als Zwischenprodukt und ihrem Zerfall zu Chromion müssen am Ende unvermeidlich dieselben 8 H-Ionen verbraucht werden, wie z. B., wenn sich Hr. Riesenfeld dieselbe Reaktion über die Überchromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_7$  statt  $\text{H}_2\text{CrO}_8$  oder  $\text{HCrO}_5$ :



verlaufend dächte<sup>2)</sup>.

Und sollte diese Reduktion der Chromsäure überhaupt ohne Bildung von Zwischenprodukten verlaufen (was ich natürlich absolut nicht behaupte und niemals behauptet habe), so könnte sie auch in diesem Falle unseren Vorstellungen über die Elektroneutralität bei Ionenreaktionen gemäß nur unter Verbrauch von 4 H-Ionen für ein Atom reduzierten Chroms nach der Gleichung:  $\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 8 \text{H}^\cdot = 2 \text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}$  stattfinden<sup>3)</sup>.

So ist die Frage nach der Natur des sich bei einer katalytischen Reaktion intermediär bildenden Zwischenproduktes nicht so leicht, wie Hr. Riesenfeld meint, zu entscheiden und eben deswegen sagte ich in meiner zweiten Mitteilung, daß ich »von der Aufstellung solcher vor der Hand rein spekulativen Hypothesen bis zur Auffindung weiterer experimenteller Anhaltspunkte absehen« möchte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 2831 [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. Riesenfeld, Ber. Naturf. Ges. 17, 59.

<sup>3)</sup> Vergl. übrigens 3. Mitteilung Ztschr. anorg. Chem. 1910.

Es bleibt nun noch ein Vorwurf von Hrn. Riesenfeld, daß ich nämlich die von mir gefundenen eigentümlichen Geschwindigkeitskurven bei der katalytischen Wirkung der freien Chromsäure »falsch gedeutet« habe, während das von mir erhaltene »Resultat«, d. h. der Verlauf der Geschwindigkeitskurven mit einem Geschwindigkeitsmaximum am Ende der Reaktion nach Riesenfelds Untersuchungen »vorauszusehen war«. Dabei will Hr. Riesenfeld eine Erklärung der genannten kinetischen Eigentümlichkeiten durch den gleichzeitigen parallelen Verlauf der H-Ionen verbrauchenden Reduktion der Chromsäure neben der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds geben.

Ich hoffe nun, daß Hr. Riesenfeld, wenn er meine zweite Mitteilung noch einmal durchliest und auch die bald ebenda erscheinende dritte mitberücksichtigt, sich wird überzeugen können, daß er sich auch in diesem Falle getäuscht hat. Beim Lesen meiner zweiten Mitteilung hätte er jedoch auch schon sehen können, daß ich die eventuelle Möglichkeit des parallelen Verlaufes der Reduktion des Katalysators als einer Nebenreaktion gleich am Anfang der Untersuchung unter Annahme freier Chromsäure als Katalysator ins Auge gefaßt habe<sup>1)</sup>, und daß ich die Behauptung über den von dieser Reduktionsreaktion kinetisch unabhängigen Verlauf der komplizierten, rein katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch die vorher zu 28% reduzierte Chromsäure nur auf Grund der von mir präzise und einwandfrei experimentell nachgewiesenen kinetischen Gesetzmäßigkeiten aufgestellt habe, so daß ich mich dazu veranlaßt sehe, den Vorwurf, daß ich mich durch die Nichtberücksichtigung »der bekannten Tatsachen« zu einer »falschen Deutung des Reaktionsverlaufes« bis zum »Verkennen der Erscheinungen« hätte verführen lassen, hier an Hrn. Riesenfeld zurückzuweisen und sogar umzukehren.

Laboratorium f. Anorgan. u. Physik. Chemie der Universität Moskau.

<sup>1)</sup> Vergl. besonders 2. Mitt., l. c. S. 73, 79, 80.