

**19. E. H. Riesenfeld: Erwiderung auf die Abhandlung des Hrn. Spitalsky: »Über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds«.**

(Eingegangen am 12. Dezember 1910.)

Hr. Spitalsky hat zwei Abhandlungen über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze veröffentlicht<sup>1)</sup>, die ich zum Gegenstand meiner Kritik machen mußte<sup>2)</sup>, weil sie mit dem Befund meiner Arbeiten über den gleichen Gegenstand<sup>3)</sup> in Widerspruch standen. Ich hatte nämlich festgestellt, daß bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromate und Bichromate Perchromate entstehen, die sich wieder in Chromate und Bichromate zersetzen. Die Zwischenreaktionsfolge dieser bekannten Katalyse war damit aufgeklärt, soweit dies durch Reindarstellung und chemische Untersuchung der Zwischenprodukte möglich ist. Ferner hatte ich gezeigt, daß Wasserstoffsuperoxyd mit freier Chromsäure Perchromsäuren verschiedener Zusammensetzung bildet, die fast augenblicklich in Chromsalze und Sauerstoff zerfallen. Bei dieser Reaktion werden also Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd stets in stöchiometrischen Mengenverhältnissen umgesetzt und zwar bei einem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Bichromsäure 7 Mol. Wasserstoffsuperoxyd und bei einem Überschuß von Chromsäure auf 1 Mol. Bichromsäure 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd.

Eine Katalyse findet also bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf freie Chromsäure nicht statt.

Bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf freie Chromsäure und Chromate superponieren sich beide Reaktionen.

Wie schon der Titel seiner Abhandlung: »Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze« zeigt, nimmt im Gegensatz hierzu Hr. Spitalsky an, daß die Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoffsuperoxyd eine katalytische ist und glaubt sogar, die Geschwindigkeit dieser Katalyse gemessen zu haben.

Bei dieser einfachen Suchlage entsteht die Frage: Wie kam Spitalsky zu der Vermutung, daß freie Chromsäure Wasserstoffsuperoxyd katalysiert?

Es erklärt sich dies vielleicht auf folgende Weise: Nachdem Spitalsky erst die Katalyse durch Chromate und Bichromate untersucht hatte, ließ er auch freie Chromsäure auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, maß nach der bekannten Methode die Reaktionsgeschwindigkeit

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 53, 184 und 56, 72 [1907].

<sup>2)</sup> B. 41, 2832 [1908].

<sup>3)</sup> Ber. d. Naturforsch. Ges. zu Freiburg i. B. 22, 1 [1906].

keit und fand, unabhängig von der angewandten Wasserstoffsuperoxydmenge, nach Beendigung der Einwirkung immer noch 72 % unveränderte Chromsäure im Reaktionsgemisch.

Bei genauerer analytischer Untersuchung sieht man jedoch, daß die Lösung nach Beendigung der Reaktion keine Chromsäure mehr enthält, sondern nur noch Chromate. Hr. Spitalsky hat also nur auf  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ionen und nicht auf  $\text{H}^+$ -Ionen geprüft; was er für Chromsäure hält, sind Chromate. Daß es sich hierbei nicht etwa um ein Mißverständnis handelt, daß etwa Spitalsky im Sinne der alten chemischen Sprechweise »Chromsäure-Reaktion« sagte, wenn er » $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ionenreaktion« meinte, ist ausgeschlossen, da Spitalsky in seinen Arbeiten stets sehr gewissenhaft zwischen Chromaten und Chromsäure unterscheidet.

Hr. Spitalsky hat also übersehen, daß bei der Reduktion von Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd praktisch alle  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht werden, und daß sein oben zitierter Befund, daß nur etwa 28 % der angewandten Chromsäure reduziert werden, sich einfach durch das Reaktionsschema:



erklärt, aus dem hervorgeht, daß für je 8 Atome Chrom 2 Atome, also 25 % der angewandten Chromsäure reduziert werden und dann, weil keine freie Chromsäure mehr vorhanden ist, die Chromat-Katalyse einsetzt<sup>1)</sup>.

Meine Einwände gegen die Untersuchung des Hrn. Spitalsky gipfeln also im Folgenden: Eine Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure gibt es nicht; welche Reaktionen aber Hr. Spitalsky gemessen hat, läßt sich nicht leicht entscheiden, da er die Geschwindigkeit eines Reaktionskomplexes gemessen hat, der sich aus einer Fülle von Teilreaktionen zusammensetzt, die teils neben, teils hinter einander verlaufen. Ebenso, wie der Physiker zur Messung physikalischer Konstanten chemisch wohldefinierte Stoffe nehmen muß, wenn er hoffen will, aus seinen Messungen allgemeinere Gesetzmäßigkeiten ableiten zu können, so soll auch der physikalische Chemiker, der Reaktionsgeschwindigkeiten mißt, chemisch wohldefinierte Reaktionen zum Gegenstande seiner Messung machen und nicht, wie es

<sup>1)</sup> Daß Spitalsky experimentell etwas über 25 % reduzierte Chromsäure gefunden hat, erklärt sich daraus, daß das gebildete Chromibichromat durch hydrolytische Spaltung zum Teil in Chromhydroxyd und Chromsäure zerfällt.

im oben erwähnten Falle geschah, ein Beispiel wählen, bei welchem das Wirrwarr der Reaktionen die Möglichkeit, eine übersichtliche Beziehung zu finden, von vornherein ausschließt.

Auf diesen meinen Einwand, der sich auf den hauptsächlichsten Inhalt der Spitalskyschen Untersuchung bezieht, geht Hr. Spitalsky in seiner Erwiderung nicht ein. Zwar sagt er auf S. 3199: »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 Chromium Säure verbraucht wird, weil es mir ebenso wie wahrscheinlich auch Hrn. Riesenfeld wohl bekannt ist, daß fast alle Oxydations- bzw. Reduktionsreaktionen von dem Verbrauch von H<sup>-</sup>- bzw. OH<sup>-</sup>-Ionen begleitet sind«. Der oben erwähnte Sachverhalt zeigt aber, daß wenn Hr. Spitalsky auch die Tatsache der Änderung der H<sup>-</sup>-Konzentration kannte, er doch die Konsequenzen dieser Tatsache in seiner Arbeit nicht zum Ausdruck gebracht hat.

Der Hauptinhalt der Entgegnung des Hrn. Spitalsky besteht darin, daß er mir erst Ansichten zuschreibt, die ich keineswegs geäußert habe, und diese dann weitläufig widerlegt. Die folgenden Beispiele erläutern diese mißverständliche Deutung meiner Worte:

#### Riesenfeld:

Spitalsky hat aber aus seinen Geschwindigkeitsmessungen falsche Schlüsse gezogen, weil er die bekannte Tatsache außer acht gelassen hat, daß bei der Reduktion von Chromat zu Chromisalz Säure verbraucht wird. . . .

#### Spitalsky:

In einem Angriff, dessen Ton in keinem erklärlichen Verhältnis zu unserer Meinungsverschiedenheit steht, unterzog Hr. Riesenfeld die von mir . . . erhaltenen experimentellen Resultate . . . einer Kritik, deren Kernpunkt . . . in dem Vorwurf zu liegen scheint, als ob ich eben die Untersuchungen von Hrn. Riesenfeld zu wenig berücksichtigt hätte . . . . . Deswegen sollte ich »den Reaktionsverlauf falsch gedeutet« und aus meinen »Geschwindigkeitsmessungen falsche Schlüsse gezogen« haben.

Hr. Spitalsky stellt es also so dar, als ob ich meine Vorwürfe, daß er falsche Schlüsse gezogen habe, damit begründet hätte, daß er meine Arbeiten zu wenig berücksichtigt hätte, während ich sie in Wirklichkeit damit begründet habe, daß Hr. Spitalsky den oben erwähnten analytischen Fehler gemacht hat.

Ferner:

Riesefeld:

In Fällen, in denen die so ermittelte Reaktion erster Ordnung ist, liegt sogar die Möglichkeit vor, daß überhaupt keine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde, sondern nur ein Diffusionsvorgang.

Spitalsky:

Im Gegensatz zu seinem eigenen Vorgehen behauptet also Hr. Riesefeld jetzt willkürlich, daß von mir überhaupt keine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde, sondern nur ein Diffusionsvorgang.

Ich habe also nicht behauptet, daß Hr. Spitalsky einen Diffusionsvorgang gemessen hat, sondern nur die Möglichkeit offen gelassen, daß dies bei monomolekularem Reaktionsverlauf bisweilen der Fall gewesen sein kann. Hr. Spitalsky stellt diese unwesentliche Nebenbemerkung als meinen Haupteinwand dar und versucht, ihn in seiner Erwiderung experimentell zu widerlegen. Ist dies gelungen, so fällt diese eine von mir nur nebenbei erwähnte Möglichkeit jetzt fort, doch bleibt der Hauptpunkt der von mir aufgeworfenen Frage unbeantwortet: Welche Reaktionsgeschwindigkeit hat wohl Hr. Spitalsky gemessen? Ich zweifle nicht daran, daß es möglich ist, durch eingehende Untersuchungen diese Frage zu lösen. Heute aber, wie vor 2 $\frac{1}{2}$  Jahren, steht sie noch offen.

Die Zahl der Beispiele dafür, daß ich die von Hrn. Spitalsky widerlegten Behauptungen nicht aufgestellt habe, ließe sich noch vermehren. So habe ich niemals behauptet, daß die oben besprochene Reduktionsgrenze »dadurch und nur dadurch bedingt werde, daß dabei als Zwischenprodukt die freie Überchromsäure,  $H_2CrO_5$ , gebildet wird« usw. usw. Aber ich brauche wohl auf alle diese Punkte nicht einzugehen, sondern kann mich mit der Erklärung begnügen, daß ich in den Punkten, die Hr. Spitalsky diskutiert, mit ihm einverstanden bin und — immer gewesen war, daß aber auf meine tatsächlichen Einwände Hr. Spitalsky in seiner Erwiderung nicht eingeht und sie daher auch nicht widerlegt hat.

Alle meine wesentlichen Einwände muß ich noch heute aufrecht erhalten.

Der Inhalt dieser meiner Ausführungen deckt sich daher zum Teil mit dem, was ich bereits vor 2 $\frac{1}{2}$  Jahren an dieser Stelle veröffentlicht habe.