

Zur Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 27. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Die Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds hat sich trotz mannigfacher Bemühungen, die zu ihrer Aufklärung aufgewendet wurden, einer solchen entzogen. Die betreffenden Arbeiten reichen zurück in die Anfangszeit katalytischer Untersuchungen, als *E. Spitalsky*¹ im *Bredig'schen* Karlsruher Institut die Bichromatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds verfolgte und einen — nahezu — monomolaren Verlauf feststellte. Späterhin hat derselbe Forscher diese Untersuchungen in weitem Ausmaße ausgedehnt, hat in sehr eingehenden und sorgfältigen Arbeiten eine Reihe seltsamer Erscheinungen aufgedeckt, wertvolle Beobachtungen registriert, doch zu klarem Verständnisse dieser merkwürdigen Katalyse, die sogar ganz allgemein „die kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse“² widerspiegeln sollte, sind weder *Spitalsky* noch die vielen Forscher gelangt, die sich diesem Gegenstande, sei es vom präparativen, sei es vom kinetischen Standpunkte, zugewendet hatten³.

¹ Z. anorg. allg. Chem. **53**, 184 (1907).

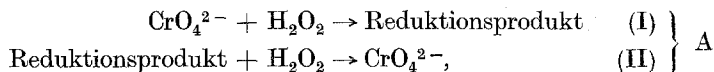
² *E. Spitalsky* und *N. I. Koboseff*, Z. physik. Chem. **127**, 129 (1927).

³ *Berthelot*, C. R. Acad. Sci. Paris, **108**, 24, 157, 477 (1889). — *E. Pechard*, *ibid.* **113**, 39 (1891). — *O. H. Wiede*, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 520 (1898). — *E. H. Riesenfeld* und Mitarbeiter, *ibid.* **38**, 1885, 3380, 3578, 4068 (1905); **41**, 2826, 3536, 3941 (1908). — *E. Spitalsky*, Z. anorg. allg. Chem. **56**, 72 (1908); **69**, 179 (1910); Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 3187 (1910). — *Ch. Baskerville* und *W. A. Hamor*, J. Ind. Engng. Chem. **3**, 379, sp. 388 (1911). — *E. H. Riesenfeld*, Z. anorg. allg. Chem. **74**, 48 (1912); Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 548 (1914). — *E. Spitalsky*, Z. physik. Chem. **122**, 257 (1926). — *A. C. Robertson*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1630 (1927). — *M. Bobtelsky* und *Ch. Radovensky-Cholatnikow*, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 241 (1931). — *S. Schwarz* und *H. Giese*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 871 (1932); **66**, 310 (1933). — *M. Bobtelsky*, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 122 (1933). — *M. Bobtelsky* und *R. Cohen*, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 225 (1933). — *M. Bobtelsky* und *L. Bobtelsky-Chaikin*,

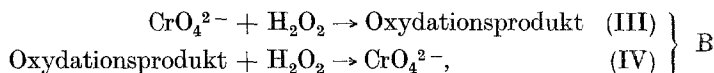
Die Merkwürdigkeiten dieser Katalyse liegen in vielfacher Richtung: Färbungsänderungen, sehr schwache Wirksamkeit neutralen Chromats im Gegensatz zu Bichromat und Chromsäure, innerhalb eines weiten Bereiches der H_2O_2 -Konzentration annähernde Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit, die knapp vor Reaktionsende eine fast sprunghafte Steigerung aufweist, mit zunehmendem H_2O_2 -Gehalt Abnahme des gleichen Zeiten zugeordneten prozentischen Ausmaßes der H_2O_2 -Zersetzung, eigenartiger, die Katalyse begleitender Gang der H^+ -Konzentration, weitgehende Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Überschuß der einen oder anderen Komponente.

Die nachfolgenden Überlegungen wollen keineswegs eine detaillierte, numerisch belegte Übersicht über die Kinetik dieser wechselvollen Katalyse bringen; sie wollen lediglich die Hauptlinien eines Mechanismus aufzeigen, in deren Rahmen sich dieses wechselvolle Bild einzufügen scheint; sie wollen dartun, daß das „abnorme“ Verhalten dieser Katalyse im Grunde genommen ganz „normal“ ist, indem das, was anormal scheint, in weitem Bereiche der H_2O_2 - und sonstiger Katalysen qualitativ gleichartig, quantitativ allerdings durchaus zurücktretend vorliegt⁴.

Da der Oxydstufe der Chromsäure⁵ offenbar die Rolle zufällt, eine Oxydmittelstufe zu sein, so setzen wir der Allgemeinheit halber die Möglichkeit einer Doppelkatalyse voraus, einer *Reduktionskatalyse* einerseits:



einer *Oxydationskatalyse* andererseits:



so daß in dem betrachteten System vier Bruttoreaktionen (I bis IV) vorliegen oder wenigstens vorzuliegen befähigt sind⁶.

A. Reduktionskatalyse.

Was die Reduktionskatalyse betrifft, so kann insbesondere auf Grund

C. R. Acad. Sci. Paris **203**, 872, 1158 (1936). — *N. I. Koboseff* und *A. Gal'braikh*, J. physik. Chem. (USSR.) **14**, 1550 (1940). — *V. F. Stefanovskii* und *A. M. Zan'ko*, Chem. Abstr. **37**, 2643 (1943); daselbst vorausgehende Literatur. — *M. Bobtelsky* und *A. E. Simchen*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2492 (1942). — *M. Bobtelsky*, *A. Glasner* und *L. Bobtelsky-Chaikin*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 966 (1944). — *N. I. Koboseff* und *A. Gal'braikh*, Acta Physicochem. USSR. **20**, 479 (1945); daselbst vorausgehende Literatur.

⁴ Siehe weiter unten und insbesondere Anm. 7.

⁵ Im folgenden bezeichnet als CrO_4^{2-} .

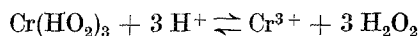
⁶ Der Fall, daß die Oxydationsstufe keine einheitliche wäre, ordnet sich in den hier gegebenen Rahmen durchaus ein.

der Arbeiten von *Spitalsky*^{1, 2, 3} kaum ein Zweifel bestehen, daß die Reduktionsstufe die (dreiwertige) Chromstufe ist.

Die Besonderheit des in Rede stehenden Systems liegt nun meines Erachtens darin, daß diese Zwischenstufe — Chromion — kein Radikal, sondern eine durchaus stabile Molekülarart ist, die mit Wasserstoffsuperoxyd nicht „unendlich schnell“, sondern hinreichend langsam reagiert⁷, um behufs Erreichung des Zustandes der „Stationarität“ sich im allgemeinen zu einer Konzentration anzuhäufen, die vergleichbar ist mit der des zugesetzten Katalysators, des Chromats.

Mit diesem Sachverhalt — relativ beträchtlicher Konzentration des Zwischenstoffes im stationären Gleichgewicht — hängt ein weiterer Umstand zusammen, der im allgemeinen — bei unbeachtlich geringer Konzentration solcher Zwischenstoffe — nicht ventiliert zu werden braucht: Bildungsmöglichkeit einer Verbindung *wechselnden Dissoziationsgrades* zwischen Zwischenstoff und Substrat.

Die Bildung einer solchen Verbindung halte ich im vorliegenden Falle für durchaus naheliegend. Denn da die Reduktion von der Chromat- zur Chromstufe sich unter Verbrauch von H^+ -Ionen, also gewissermaßen unter Schaffung von OH^- -Ionen vollzieht, andererseits H_2O_2 eine (schwache) Säure ist, so wird es bei dieser Reduktion zur Bildung eines $Cr^{3+} \cdot H_2O_2$ -„Salzes“ kommen, etwa zu der eines sauren Chromiperoxyds, dem — in stöchiometrisch zutreffender, wenn auch sicherlich nicht eindeutiger Kennzeichnung — die Zusammensetzung $Cr(HO_2)_3$ zugesprochen und der Name „Chromisalz“ beigelegt⁸ sei; dieses schwache Salz einer schwachen Säure stehe mit seinen Komponenten im (Hydrolyse-) Gleichgewicht:



mit der Gleichgewichtskonstante

$$A = \frac{[Cr^{3+}][H_2O_2]^3}{[Cr(HO_2)_3][H^+]^3} \quad 9$$

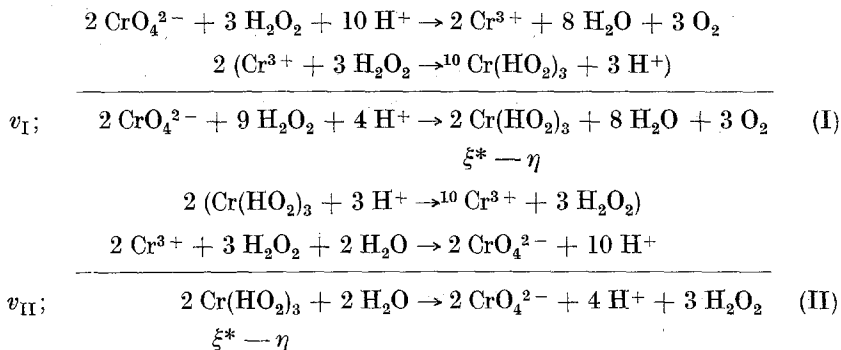
In dieser Ansammlung und Verbindungsfähigkeit des Zwischenstoffes erschöpft sich, scheint mir, die „Besonderheit“ der Reduktionskatalyse,

⁷ Die kinetische Erfassung der gesamten chemischen Vorgänge wäre eine ganz außerordentlich komplizierte, ja unübersehbare, wenn nicht in der allergrößten Mehrzahl der Fälle Folgereaktionen „unendlich schnell“ oder — richtiger — meßbar schnell bei Konzentrationen unbeachtlicher Geringfügigkeit verliefen; einen schwachen Vorgeschmack sonst auftretender Schwierigkeiten in qualitativem Überblick und quantitativer Darstellung gibt die in Rede stehende Chromsäurekatalyse.

⁸ *E. Spitalsky* und *N. I. Koboseff*, Z. physik. Chem. **127**, 129 (1927), nehmen gelegentlich die Bildung einer Verbindung zwischen $Cr_2O_7^{2-}$ und H_2O_2 an.

⁹ Runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

deren Bestand ansonsten in naheliegender Weise auf den durch die Doppelfunktion des Wasserstoffsuperoxyds bedingten Entgegenlauf der beiden Bruttoreaktionen (I) und (II) zurückzuführen ist:



Die nebenstehenden v bedeuten hier wie im folgenden die Zahl der in der Zeiteinheit vor sich gehenden „Reaktionslinien“ in der Form, wie sie angeschrieben sind; ξ^* bzw. η (Mol/L) ist die Zahl der Mole an (dreiwertigem) Chromisalz, die in der Zeiteinheit nach (I) gebildet, bzw. nach (II) verbraucht wird.

Wohl nicht vom prinzipiellen, aber vom praktisch-analytischen Standpunkt zerfällt nach Eintritt stationärer Bedingungen, also während der Zeitdauer praktisch reiner Katalyse, ξ^* in zwei Anteile, in jenen (ξ_0), der, dem oben Gesagten zufolge, die jeweilige, zu Lasten der Chrombildung zu buchende Verschiebung der Chromatkonzentration angibt, deren Einstellung relativ zur Geschwindigkeit der Katalyse als „unendlich schnell“ anzunehmen ist, und in jenen ($\xi [= \xi^* - \xi_0]$), der durch η kompensiert ist.

Im Bereiche dieser Kompensation, während welcher $v_{\text{I}} \doteq v_{\text{II}}$, also im Bereiche praktisch quantitativer Reduktionskatalyse (I), (II) des Ausmaßes $\frac{3}{2} \xi$ ($2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) pro Zeiteinheit sind den verschiedenen im System vorhandenen Molgattungen die nachfolgenden Konzentrationen zugeordnet, sofern die Anfangskonzentrationen (Mol/L) an Chromsäure (Katalysator), Wasserstoffsuperoxyd und Säure a, o, h sind¹¹ und zunächst lediglich Reduktionskatalyse in Betracht gezogen wird:

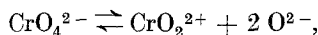
$$\begin{aligned}
 (\text{CrO}_4^{2-}) &= c - \xi_0 \\
 (\text{Cr}(\text{HO}_2)_3) &= [\text{Cr}(\text{HO}_2)_3] + [\text{Cr}^{3+}] = \xi_0
 \end{aligned}$$

¹⁰ Das Gleichgewichtszeichen sei hier durch das einfache Pfeilzeichen ersetzt.

¹¹ Im Rahmen dieser schematischen Überlegungen sei zwischen den gesamten und den tatsächlichen Konzentrationen von CrO_4^{2-} und H_2O_2 nicht unterschieden.

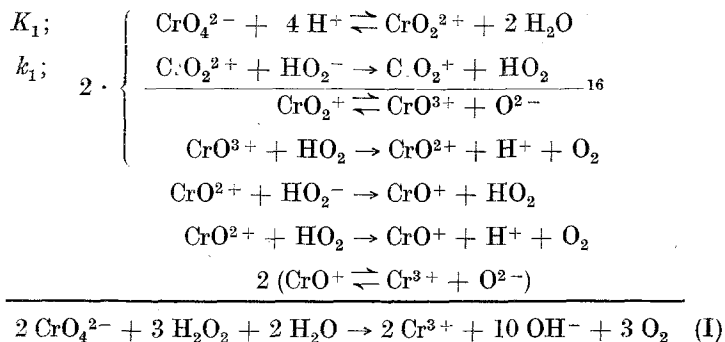
$$\begin{aligned}
 (\text{H}^+) &= h - 2 [\text{Cr}(\text{HO}_2)_3] - 5 [\text{Cr}^{3+}] \\
 (\text{H}_2\text{O}_2)^{12} &= a - \frac{9}{2} \xi + \frac{3}{2} \xi = a - 3 \xi \\
 \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right)_{(\text{I}), (\text{II})}^{13} &= \frac{1}{2} \left(- \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{(\text{I}), (\text{II})} = \frac{3}{2} \xi = 3 v_{\text{I}}.
 \end{aligned}$$

Die genannten Bruttoreaktionen zergliedern sich wie folgt¹⁴, sofern wir der Redoxreaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Chromat jenen Mechanismus zugrunde legen, der mir mit der wohlbekannten Reduktions- und Oxydationsfunktion von H_2O_2 allein verträglich zu sein scheint, dahingehend, daß gleicherweise auch die Chromat- bzw. Chromstufe eines stufenweisen electron transfer fähig sein müsse. Im Sinne dieser recht sehr bewährten Auffassung¹⁵ reagiert Chromation auf dem Wege des Dissoziationsgleichgewichtes

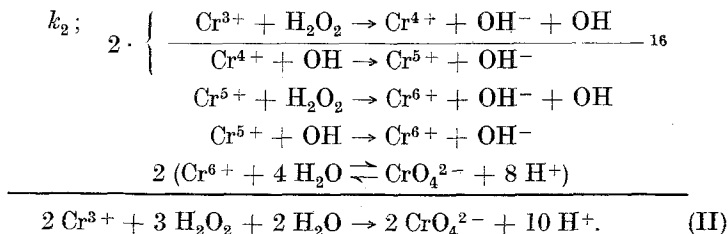


und zwar in folgenden Stufen:

ad (I):



ad (II):



¹² Das relativ zum Gesamtgehalt an Wasserstoffsperoxyd im allgemeinen geringfügige Ausmaß seines Verbrauches zur Chrombildung ist nicht in Betracht gezogen.

¹³ Mole Sauerstoff pro Liter Lösung, entwickelt pro Zeiteinheit.

¹⁴ Eine gewisse Willkür in der Zerlegung ist allerdings nicht zu vermeiden.

¹⁵ Siehe z. B. *E. Abel*, *Mh. Chem.* 80, 122 (1949).

¹⁶ Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist unterstrichen.

Demgemäß ist im Bereiche der Reduktionskatalyse

$$v_{\text{I}} \doteq v_{\text{II}}; \quad k_{\text{I}} [\text{CrO}_2^{2+}] [\text{HO}_2^-] = k_2 [\text{Cr}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2],$$

und da

$$[\text{CrO}_2^{2+}] = K_1 [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^4,$$

führt die Katalysebedingung zu dem Ansatz

$$k_{\text{I}} [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^3 = k_2 [\text{Cr}^{3+}]; \quad k_{\text{I}} = k_1 K_1 K_2$$

$$(K_2 \text{ ist die Dissoziationskonstante von } \text{H}_2\text{O}_2).$$

Es bleibt, den Zusammenhang zwischen $[\text{Cr}^{3+}]$ und $(\text{Cr}(\text{HO}_2)_3)$ zu diskutieren; wir betrachten die beiden Grenzfälle: praktischer Bestand α) eines völlig linksseitig — ($[\text{H}^+]$ klein, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ groß) —, β) eines völlig rechtsseitig — ($[\text{H}^+]$ groß, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ klein) — gelegenen Gleichgewichtes.

Ad α):

$$(\text{Cr}(\text{HO}_2)_3) \doteq [\text{Cr}(\text{HO}_2)_3] = \xi_0,$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = A \xi_0 \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}_2\text{O}_2]^3}.$$

Katalysebedingung:

$$k_{\text{I}} [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^3 = k_{\text{I}} (c - \xi_0) [\text{H}^+]^3 = k_{\text{II}} \xi_0 \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}_2\text{O}_2]^3}; \quad k_{\text{II}} = k_2 A,$$

$$\xi_0 = c \frac{\varkappa [\text{H}_2\text{O}_2]^3}{1 + \varkappa [\text{H}_2\text{O}_2]^3}; \quad \varkappa = \frac{k_{\text{I}}}{k_{\text{II}}},$$

$$c - \xi_0 = \frac{c}{1 + \varkappa [\text{H}_2\text{O}_2]^3},$$

$$\left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right)_{(\text{I}), (\text{II})} = \frac{3}{2} \xi = 3 v_{\text{I}} = 3 v_{\text{II}} = 3 k_2 [\text{Cr}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2] =$$

$$= 3 k_{\text{II}} \xi_0 \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}_2\text{O}_2]^3} = 3 k_{\text{I}} c \frac{[\text{H}^+]^3}{1 + \varkappa [\text{H}_2\text{O}_2]^3}.$$

Ad β):

$$(\text{Cr}(\text{HO}_2)_3) \doteq [\text{Cr}^{3+}] = \xi_0.$$

Katalysebedingung:

$$k_{\text{I}} (c - \xi_0) (h - 5 \xi_0)^3 = k_2 \xi_0;$$

ist $h \gg 5 \xi_0^{17}$, $[\text{H}^+] \doteq h$, so ist

$$\xi_0 \doteq c \frac{\varkappa' [\text{H}^+]^3}{1 + \varkappa' [\text{H}^+]^3}; \quad \varkappa' = \frac{k_{\text{I}}}{k_2},$$

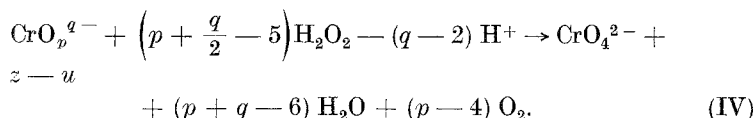
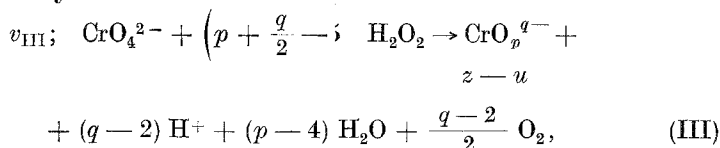
$$c - \xi_0 \doteq \frac{c}{1 + \varkappa' [\text{H}^+]^3},$$

$$\left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right)_{(\text{I}), (\text{II})} \doteq 3 k_{\text{I}} c \frac{[\text{H}^+]^3}{1 + \varkappa' [\text{H}^+]^3} [\text{H}_2\text{O}_2].$$

¹⁷ Der größeren Übersichtlichkeit halber sei dies ad $(\xi_0)_\beta$ vorausgesetzt; $(\xi_0)_\alpha$ ist von $[\text{H}^+]$ unabhängig.

B. Oxydationskatalyse.

Diese sei lediglich schematisch behandelt. Eine relativ zur Chromatkonzentration beachtliche Stauung des oxydativen Zwischenproduktes CrO_p^{q-} ¹⁸ sei der Einfachheit halber nicht angenommen¹⁹. Wieder ist es der Bestand zweier Bruttoreaktionen — (III), (IV) —, deren Entgegenlauf zur Katalyse führt:



z bzw. u (Mol/L) ist die Zahl der Mole „Cr“, die sich in der Zeiteinheit nach (III), bzw. (IV) umsetzt. Für die geschwindigkeitbestimmende Teilreaktion von (III) gilt²⁰:

$$v_{\text{III}} = z = k_3 [\text{CrO}_2^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] = k_{\text{III}} [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^4 [\text{H}_2\text{O}_2]; \\ k_{\text{III}} = k_3 K_1.$$

Sobald praktisch Stationarität, also die Bedingung $z \doteq u$; $v_{\text{III}} \doteq v_{\text{IV}}$ erreicht ist, mithin im Bereiche praktisch quantitativer Oxydationskatalyse (III), (IV) des Ausmaßes ϱz ($2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) pro Zeiteinheit ($\varrho = p + \frac{q}{2} - 5$), gilt, sofern allein Oxydationskatalyse in Betracht gezogen wird,

$$(\text{H}_2\text{O}_2) = a - 2 \varrho z \\ \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt}\right)_{(\text{III}), (\text{IV})} = \frac{1}{2} \left(-\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_{(\text{III}), (\text{IV})} = \frac{q - 2}{2} z + (p - 4) u = \\ = \varrho z = \varrho v_{\text{III}}.$$

¹⁸ Soweit ich die Sachlage übersehe, ist, sofern Oxydationskatalyse stattfindet, ein gesicherter Entscheid über die Stöchiometrie des Oxydationsvorganges zur Zeit kaum zu treffen; auch wären oxydative Parallelvorgänge nicht auszuschließen. In Hinblick auf den lediglich prinzipiellen Gedankengang vorliegender Ausführungen ist indessen diese Unsicherheit nicht von Belang.

¹⁹ Ihr wäre nach dem Schema der (I), (II)-Katalyse leichthin Rechnung zu tragen, sofern die Stöchiometrie des betreffenden Oxydationsvorganges festgelegt ist.

²⁰ Bei der hier angenommenen Fassung des Oxydationsproduktes setzt sich der Bruttooxydationsschritt aus Oxydations- und Reduktionsteilschritten zusammen; es ist angenommen, daß der geschwindigkeitsbetimmende primäre Schritt ein oxydativer ist.

A. B. Gesamtkatalyse.

Ordnen wir der Kürze halber der (I), (II)-Reduktionskatalyse den Index r , der (III), (IV)-Oxydationskatalyse den Index o zu, so ist²¹

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_{r,o} = a - 3\xi - 2\rho z = a - x, \quad \text{wenn } 3\xi + 2\rho z = x,$$

$$\left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt}\right)_{r,o} = \frac{1}{2} \left(-\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_{r,o} = 3v_{\text{III}} + \rho v_{\text{III}},$$

wobei, unter Einsetzung der CrO_4^{2-} -Konzentration, $c = \xi_0$,

$$\text{ad } \alpha): \quad v_{\text{III}} = k_{\text{III}} c [\text{H}^+]^4 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + \varkappa [\text{H}_2\text{O}_2]^3};$$

$$\text{ad } \beta): \quad v_{\text{III}} = k_{\text{III}} c \frac{[\text{H}^+]^4}{1 + \varkappa' [\text{H}^+]^3} [\text{H}_2\text{O}_2],$$

so daß in den oben erörterten Extremfällen α und β erhalten wird:

$$\text{ad } \alpha): \quad \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt}\right)_{r,o} = (3k_{\text{I}} + \rho k_{\text{III}} [\text{H}^+]) c [\text{H}^+]^3 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{1 + \varkappa [\text{H}_2\text{O}_2]^3},$$

$$\text{ad } \beta): \quad \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt}\right)_{r,o} = (3k_{\text{I}} + \rho k_{\text{III}} [\text{H}^+]) c \frac{[\text{H}^+]^3}{1 + \varkappa' [\text{H}^+]^3} [\text{H}_2\text{O}_2].$$

Es will mir scheinen, daß im Wege der hier abgeleiteten Beziehungen das Gesamtbild der Chromsäurekatalyse von Wasserstoffsuperoxyd, wie sich dieses experimentell darbietet, in seinen Hauptlinien überblickt zu werden vermag. Quantitative Übereinstimmung kann weder erreicht, noch erwartet werden; trotz des weitgestreckten Versuchsmaterials, das in den vielfachen Publikationen vorliegt, sind die zu einer quantitativen Durchrechnung erforderlichen Daten im allgemeinen gar nicht faßbar. In qualitativer Richtung aber scheint es mir kaum einem Zweifel zu unterliegen, daß die hier gegebenen Formulierungen den Verlauf dieser Katalyse in der Tat enthüllen und ihre vielen Merkwürdigkeiten theoretisch bloßlegen.

Von den beiden für die Extreme α und β sich ergebenden Formulierungen, deren — gewissermaßen — jeweilige „Mischung“ den tatsächlichen Verhältnissen entspräche, ist „in relativ reiner Form“ die erstere — (α) — jenem — weiten — Reaktionsabschnitt zuzuordnen, während dessen noch viel H_2O_2 , bei nicht zu erheblicher H^+ -Konzentration, zugegen ist, die letztere — (β) — dem entgegengesetzten Extrem, also dem Verlaufe gegen Reaktionsende; der Kürze halber seien diese beiden — selbstverständlich keineswegs scharf getrennten, sondern ineinander übergehenden — Reaktionsteile mit AT (Anfangsteil) und ET (Endteil) bezeichnet.

Die Katalyse setzt mit H^+ -Verbrauch ein, indem $[\text{H}^+]_t \sim_{\text{Null}} h - \sigma \xi_0^{22}$; weiterhin, in Richtung AT \rightarrow ET wächst in Verfolg des λ -Gleich-

²¹ Die Konzentrationen von CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{HO}_2)_3$ und H^+ werden voraussetzungsgemäß durch die (III), (IV)-Katalyse nicht beeinflusst.

²² In den Extremen ist $\sigma = 2$, ad $(\xi_0)_\alpha$, und $\sigma = 5$, ad $(\xi_0)_\beta$.

gewichtetes v_{II} relativ zu v_I , so daß der H_2O_2 -Katalyse eine H^+ -liefernde, (CrO_4^{2-}) vergrößernde Reaktion parallel geht. Ist Säure (h) gegenüber Chromat (c) in hinreichendem Überschuß zugegen, so ist diese automatische Variation von $[H^+]$ von geringem Einfluß; liegt aber an Säure allein Chromsäure vor ($h = 2c$)²³ — und diese in üblicher geringfügiger Katalysatorkonzentration —, so kann diese stetige Steigerung von $[H^+]$ mit erheblichem Anstieg der — zunächst abgesunkenen — Leitfähigkeit verknüpft sein, die erst wieder mit oder nach Reaktionsende ihren Vorreaktionswert erreicht. Dies aber ist genau das, was *E. Spitalsky* und *N. I. Koboseff* in ihren ausgedehnten *Leitfähigkeitsmessungen* gefunden haben.

Entscheidend ferner ist die *Rolle der H^+ -Ionen im allgemeinen*: man erkennt aus den gewonnenen Beziehungen, daß im Gesamtintervall (AT + ET) Katalyse *nur in Gegenwart von Säure* stattfinden kann. Dies deckt mit einem Schlage die passive Rolle von neutralem Chromat auf; neutrales Chromat ist, wie auch letzthin wieder *Bobtelsky, Glasner* und *Bobtelsky-Chaikin*³ bestätigten, kein oder höchstens ein sehr schwacher H_2O_2 -Katalysator. — Ist Chromation gegenüber Chromsäure so reichlich zugegen, daß Chrombildung nach (I) $[CrO_4^{2-}] (\doteq c)$ nicht wesentlich herabzusetzen vermag, so wird $v_I \doteq k_1 c [H^+]^3 [H_2O_2]$, andernfalls sind, auch in Hinblick auf $[H^+]$, komplizierte Verhältnisse zu erwarten, wie solche auch tatsächlich gefunden wurden³; auf die in vorgenannter Beziehung auftretende Monomolarität in bezug auf H_2O_2 dürften die Befunde bei reiner Bichromatkatalyse zurückzuführen sein; Proportionalität mit dem Bichromatgehalt ist nicht zu erwarten¹.

Abgesehen von den *Farbänderungen*, die die Chromsäurekatalyse begleiten, und die wohl als äußeres Zeichen einer gewissen Stauung der Zwischenstoffkonzentration(en) angesehen werden können, ist vielleicht deren auffälligste Besonderheit in dem *zeitlichen Geschwindigkeitsverlauf* der Katalyse gelegen. Obige Beziehungen zeigen, wie ein solcher zustande kommen kann. Es liegt gewissermaßen eine „Mischung“ zweier Gesetzmäßigkeiten vor, nach denen H_2O_2 zu reagieren vermag, nach einer Ordnung wesentlich unterhalb 1, solange noch viel H_2O_2 zugegen ist (AT), und nach Ordnung 1 gegen Ende der Katalyse (ET). Innerhalb der ersten Periode passiert die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung in Hinblick auf den Term $\frac{[H_2O_2]}{1 + \kappa [H_2O_2]^3}$ mit abnehmen der H_2O_2 -Konzentration ein Maximum, und man erkennt, wie die Superposition der beiden extremen Formulierungen dazu führen kann, daß

²³ Abgesehen von Bichromat als Katalysator gehören diesem Falle die meisten der in der Literatur beschriebenen Chromsäurekatalysen an. — Das Ausmaß zugesetzter Salpetersäure bei Versuchen von *E. Spitalsky* und *N. I. Koboseff*, *Z. physik. Chem.* **127**, 129 (1927), war im allgemeinen nicht hinreichend, um einen angemessenen Überschuß an H^+ -Ionen zu gewährleisten.

die *Geschwindigkeit weiterhin nahezu konstant bleibt*, trotz sehr erheblicher Abnahme des H_2O_2 -Gehaltes. Dazu kommt, daß diese Abnahme, dem oben Gesagten zufolge, mit Zunahme der H^+ -Konzentration verbunden ist, wodurch die Veränderung (Absinken) der „ H_2O_2 -Faktoren“ durch die Veränderung (Anstieg) der „ H^+ -Faktoren“ weiterhin kompensiert wird und zeitweise *positiv autokatalytischer Verlauf* resultieren kann. Der letztgenannte Effekt aber wird in seiner vollen Wirksamkeit erst dann erreicht werden können, wenn der bremsende Effekt des

$\frac{1}{1 + \kappa [\text{H}_2\text{O}_2]^3}$ -Faktors praktisch weggefallen ist, wenn also so wenig Wasserstoffsuperoxyd nur noch vorhanden ist, daß die Chromstufe praktisch quantitativ als Chromiion vorliegt, H_2O_2 sich praktisch rein monomolar zersetzt — das ist unmittelbar vor Reaktionsende. Dies offenbar ist der vielbemerkte *Geschwindigkeitsanstieg* vor ebenso plötzlichem, durch den Totalverbrauch an H_2O_2 bedingten Geschwindigkeitsabfall, kein wirklicher Sprung im Zersetzungsverlauf, aber einem solchen sehr ähnlich. Daß unter solchen Verhältnissen innerhalb gleicher Zeiten das prozentische Ausmaß an zersetztem Wasserstoffsuperoxyd mit dessen steigendem Gehalt nicht zuzunehmen braucht, sondern sogar abnehmen kann, ist lediglich ein anderer Ausdruck für die geschilderte Reaktionsweise.

Die Elemente der Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds kehren wohl auch dann wieder, wenn beide Partner in vergleichbaren Mengenverhältnissen miteinander reagieren oder Chromsäure im Überschuß vorliegt, das äußere Erscheinungsbild ist freilich ein wesentlich andersartiges, indem das Katalysezwischenprodukt, die Chromstufe, schließlich zum Reaktionsendprodukt wird. Diese weniger in den Begleiterscheinungen als in den quantitativen Verhältnissen sich auswirkende Abhängigkeit des gesamten Reaktionsverlaufes von den Mengenverhältnissen der reagierenden Partner ist im Rahmen der vorliegenden Ausführungen gewiß nicht auffällig.

Zusammenfassung.

Die Chromsäurekatalyse des Wasserstoffsuperoxyds wird einer kritischen Diskussion unterworfen. Ihr scheinbar abnormes Verhalten wird auf lediglich quantitative Unterschiede gegenüber dem sonstiger (Wasserstoffsuperoxyd-) Katalysen zurückgeführt. An Hand der Oxydations- und Reduktionsfunktion des Wasserstoffsuperoxyds wird der Mechanismus der obwaltenden, die Katalyse bedingenden Bruttoreaktionen entwickelt. Die Annahme einer salzartigen Verbindung zwischen dem für die Reduktionskatalyse verantwortlichen Zwischenstoff (Chromstufe) und dem Substrat scheint sämtliche in der Literatur vielfach erörterte Besonderheiten, die diese Katalyse aufweist, einer ungezwungenen Deutung zuzuführen.