Katalyse der Salze der Übersäuren.

Von

L. PISSARJEWSKY.

Bei meinen Untersuchungen über die Leitfähigkeit der übersauren Salze bemerkte ich, daß die Lösungen einiger von diesen Salzen bei der Berührung mit platiniierten Platinelektroden Sauerstoff entwickeln.

Bei einigen ist die Entwicklung sehr stark, bei anderen gering, und manche Salze zeigen diese Eigenschaft nur in sehr geringem Maße.

Andererseits habe ich gefunden, daß viele Übersäuren und deren Salze in wässriger Lösung Wasserstoffsuperoxyd frei machen; z. B. Überwolframsäure:

Diese Thatsachen haben mich zu dem Gedanken geführt, daß es möglich sei, daß die katalytische Wirkung von dem Grade der Zersetzung der Übersäuren auf die entsprechenden Säuren und H_2O_2 abhängt.

Mit anderen Worten, je größer diese Zersetzung, d. h. je größer die Konzentration des freien Wasserstoffsuperoxyds ist, desto größer ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Katalyse.

Die Bekräftigung der Richtigkeit meiner Meinung fand ich in den Arbeiten von G. BREDIG¹ und MÜLLER VON BERNECK. Diese Forscher haben bemerkt, daß die katalytische Wirkung des Platinsols in Gegenwart größerer Alkalimengen erheblich kleiner ist, als in nahezu neutraler Lösung, und sie haben den Schluss gemacht,

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **31** (1899).

daß die Alkalien mit H_2O_2 in Lösungen Verbindungen geben, wie es später durch die Untersuchungen von CALVERT¹ bestätigt wurde.

Zur Bestätigung meiner Vermutung habe ich die Katalyse von NaBO_3 , KVO_4 und $\text{K}_8\text{V}_5\text{O}_{26}$ untersucht.

Alle Versuche wurden im OSTWALD'schen Leitfähigkeitsgefäße bei der Temperatur von 25° durchgeführt, wobei als Katalysator die platinieren Platinen Elektroden dienten. Das Gefäß stand in Thermostaten etwas schräge, damit die Sauerstoffbläschen nicht unter den Elektroden bleiben. Von Zeit zu Zeit wurden 2 ccm der Lösung genommen und mit Permanganat titriert.

Parallel diesen Versuchen wurde die Konzentration des freien H_2O_2 durch Schütteln mit Äther bestimmt.

Die Lösungen waren so vorbereitet, daß sie alle von derselben Konzentration im Verhältnis zu der gesamten Menge des in der Lösung vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds waren. Nämlich: $\frac{1}{15}$ Mol. für NaBO_3 und KVO_4 und $\frac{10}{1425}$ Mol. für $\text{K}_8\text{V}_5\text{O}_{26}$. (Die ersten Salze enthalten 1 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. des Salzes, und die letzten 9.5 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. des Salzes.)

Die Ausschüttelversuche mit Äther.

Die Versuche wurden bei 25° durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist der Verteilungskoeffizient des H_2O_2 zwischen Wasser und Äther = 0.0625.

40 ccm der wässrigen Lösung des Salzes wurden mit 100 ccm bereits mit Wasser gesättigten Äthers geschüttelt, alsdann beide Phasen analysiert.

2 ccm Wasser	entsprachen:	20 ccm Äther
28.2		0.4 } ccm $\frac{1}{20}$ norm. KMnO_4
28.35		0.2 }
Mittel: 28.27		0.3 folgl. in 2 ccm Wasser
0.48 freies und		
27.79 gebundenes H_2O_2 .		

Folglich sind 1.7 % dieses Salzes dissoziiert.

¹ Zeitschr. phys. Chem. 38 (1901), 513.

2 ccm Wasser	entsprachen:	20 ccm Äther	
28.2		0.9	} ccm $\frac{1}{20}$ norm. KMnO_4
28.1		0.95	
<u>28.15</u>		<u>0.85</u>	
1.44 freies		0.9	folgl. in 2 ccm Wasser
<u>26.71</u> gebundenes H_2O_2 .			

Folglich sind 5.1 % dieses Salzes in H_2O_2 und KVO_3 dissoziiert.

2 ccm Wasser	entsprachen:	10 ccm Äther	
25.8		4.7	} ccm $\frac{1}{20}$ KMnO_4
25.6		4.9	
<u>25.7</u>		<u>4.8</u>	
15.32 freies		4.8	folgl. in 2 ccm Wasser
<u>10.38</u> gebundenes H_2O_2 .			

Folglich sind 59.6 % dieses Salzes dissoziiert.

Die Katalyse von KVO_4 .

I		II	
Reaktionszeit in Min. v. d. ersten Titration an gerechnet	Die Zahl ccm KMnO_4 ($\frac{1}{20}$) auf 2 ccm $\frac{1}{15} \text{KVO}_4$	Reaktionszeit in Min. v. d. ersten Titration an gerechnet	Die Zahl ccm KMnO_4 ($\frac{1}{20}$) auf 2 ccm $\frac{1}{15} \text{KVO}_4$
—	—	—	—
30	25.7	120	23
66	24.6	960	9
98	23.6	1080	7.8
133	22.7	1200	6.7
260	19.8		
420	16.5		
1386	5.5		
1446	5.2		
1566	4.5		

Katalyse von $\text{K}_8\text{V}_5\text{O}_{26}$.

I		II	
Reaktionszeit in Minuten	Zahl ccm KMnO_4 ($\frac{1}{20}$) auf 2 ccm $\frac{10}{1425} \text{K}_8\text{V}_5\text{O}_{26}$	Reaktionszeit in Minuten	Die Zahl ccm $\frac{1}{20} \text{KMnO}_4$
—	—	—	—
80	25.4	180	24
204	23.6	1080	16
402	21.3	1260	15
1482	14	1560	13.6
1662	13.1		
1842	12.5		

Katalyse von NaBO_3 .

Reaktionszeit in Minuten	Zahl ccm $\frac{1}{20}$ KMnO_4 auf 2 ccm $\frac{1}{15}$ NaBO_3
—	—
6	23.4
12	20.2
18	18.5
30	14.5
48	10.9
60	9
78	6.8
102	4.7
132	3
180	1.7

Um die Überzeugung zu gewinnen, daß während der Versuche die katalytische Wirkung der Elektroden sich nicht verändert hat, wurde, nach den oben beschriebenen Versuchen, noch ein Versuch mit KVO_4 durchgeführt. Dieser zeigte (was aus den vorliegenden Kurven zu sehen ist), daß keine Veränderung vor sich gegangen war.

Katalyse von KVO_4 .

III

Reaktionszeit in Minuten	Zahl ccm $\frac{1}{20}$ KMnO_4
—	—
180	21.6
1020	8.4
1320	5.9
1500	4.9

Aus diesen Kurven kann man leicht die Zeit, welche zur Zersetzung der Hälfte des ganzen in Salzen vorhandenen Wasserstoff-superoxyds nötig ist, ersehen.

(Siehe Kurve, S. 345.)

Es ergibt sich, daß in der Lösung des $\text{K}_8\text{V}_5\text{O}_{26}$ die Hälfte des H_2O_2 sich zersetzt in 1566 Minuten.

Es ergibt sich, daß in der Lösung des KVO_4 die Hälfte des H_2O_2 sich zersetzt in 618 Minuten.

Es ergibt sich, daß in der Lösung des NaBO_3 die Hälfte des H_2O_2 sich zersetzt in 33 Minuten.

Die Ausschüttelversuche zeigten, daß in der Lösung:

des $K_8V_5O_{26}$	. . .	1.7 %	des ganzen H_2O_2	im freien Zustande sind
„ KVO_4	. . .	5.1 %	„ „ H_2O_2	„ „ „ „
„ $NaBO_3$	. . .	59.6 %	„ „ H_2O_2	„ „ „ „

d. h. wo die Konzentration des freien H_2O_2 kleiner ist, da ist auch die Geschwindigkeit der Zersetzung bei der Katalyse kleiner.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand werden folgen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, 21. Juli 1902.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1902.