

# CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

97. Jahrg. Nr. 7

S. 1775—2102

ERICH THILO und FRED VON LAMPE

## Über die katalytische Wirkung von Kationen auf die Hydrolyse von Disulfaten \*)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 13. Dezember 1963)

Die Kationen der Alkali- und Erdalkaligruppe sowie die zweiwertigen Kationen der Übergangselemente der ersten langen Periode beschleunigen die Hydrolyse von Disulfat-Ionen ( $S_2O_7^{2\ominus} \rightarrow 2 HSO_4^\ominus$ ). Ihre katalytische Wirksamkeit geht parallel mit dem Wert ihrer Komplexbildungskonstanten gegenüber Äthylen-diamintetraessigsäure (ÄDTE). Die  $Ba^{2\oplus}$ -Ionen nehmen eine Sonderstellung ein, besonders in Verbindung mit  $ClO_4^\ominus$ -Ionen. Auch die Ammonium- und Alkylammonium-Ionen ordnen sich nicht in die Reihe der anderen Kationen ein.

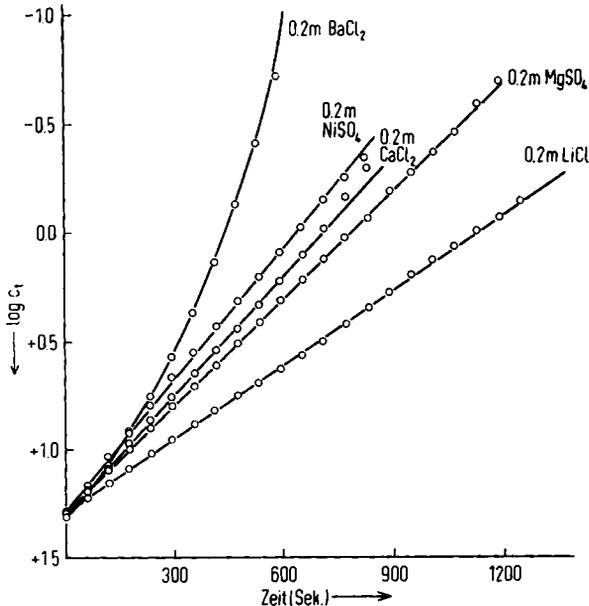
Kürzlich berichteten wir in einer Arbeit zur Chemie der Disulfate<sup>1)</sup> unter anderem über die Hydrolyse der Alkalidisulfate zu Hydrogensulfat ( $S_2O_7^{2\ominus} \rightarrow 2 HSO_4^\ominus$ ). Diese Reaktion verläuft nach einem Gesetz erster Ordnung, und zwar bei 0° mit einer Halbwertszeit von rund 5 Min. Setzt man den Lösungen Kationen in Form einfacher Salze zu, so wird die Hydrolyse beschleunigt, und das im allgemeinen um so stärker, je höher die Ladung und je kleiner der Radius des betreffenden Kations ist. Kationen der Übergangselemente wirken, unter sonst gleichen Bedingungen, stärker katalytisch als edelgasähnliche Ionen gleicher Ladung und Größe. Außerdem nimmt die katalytische Wirksamkeit der Kationen mit ihrer Konzentration in den Lösungen zu.

Inzwischen haben wir unsere Versuche auf eine größere Zahl von Ionen ausgedehnt und die alten Versuchsreihen mehrfach wiederholt, um genauere Mittelwerte zu erhalten. Dabei wurden 100-ccm-Lösungen bekannter Konzentration des auf seine Wirksamkeit zu prüfenden Salzes auf 0° gekühlt und mit soviel  $Na_2S_2O_7$  oder  $K_2S_2O_7$  versetzt, daß die Lösungen daran 0.01 molar waren. Diese durch Außenkühlung und Zugeben von Eisstücken auf  $\pm 0.3^\circ$  temperaturkonstant gehaltenen und ständig gerührten Lösungen wurden nach Zugabe eines geeigneten Indikators durch anteil-

\*) Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde auf dem Symposium über homogene und heterogene Katalyse in Rostock am 1. Dezember 1962 berichtet.

1) E. THILO und F. VON LAMPE, Z. anorg. Chem. 319, 387 [1963].

weises Zufießenlassen von 0.1 *n* NaOH dauernd möglichst im pH-Bereich 3.5–10.5 gehalten; die Abhängigkeit des NaOH-Verbrauches von der Zeit wurde wie früher<sup>1)</sup> registriert und ausgewertet. Dabei zeigte sich erneut, daß bis auf einige Ausnahmen (Ba<sup>2+</sup>, s. S. 1781) alle kationenkatalysierten Hydrolysenreaktionen ebenso wie die nichtkatalysierte Hydrolyse einem Gesetz erster Ordnung folgen (Abbild. 1). Als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (*RGK*) für die nichtkatalysierte Hydrolyse der S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>-Ionen erhielten wir jetzt bei 0° den Wert  $0.002195 \pm 0.000055 \text{ sec}^{-1}$ , der einer Halbwertszeit  $\tau_{1/2} = 316 \pm 8 \text{ sec}$  entspricht<sup>2)</sup>.



Abbild. 1. Verlauf der S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>-Hydrolyse in Gegenwart verschiedener katalytisch wirksamer Kationen in logarithmischer Darstellung ( $c_t$  = Konzentration an Disulfat zur Zeit  $t$ , gemessen in ccm 0.1 *n* NaOH)

Von der Art der mit dem zu untersuchenden Kation eingebrachten Anionen erwies sich die katalytische Wirkung als unabhängig, solange die Konzentration an zuge-setztem Salz nicht höher als ~0.5 molar ist. Als Beispiel sind in Tab. 1 die Halbwertszeiten und *RGK*-Werte für die Na-Salze aufgeführt.

Nur das Perchlorat-Ion macht eine Ausnahme, indem es, was im Falle des Ba<sup>2+</sup>-Salzes besonders auffällig wird, schon bei niedrigeren Konzentrationen (<0.5 *m*) die Kationenwirksamkeit beeinflusst.

<sup>2)</sup> H. K. HOFMEISTER und J. R. VAN WAZER, *Inorg. Chem.* 1, 811 [1962], geben bei der gleichen Reaktion für alle von ihnen untersuchten Temperaturen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten an, die etwa doppelt so großen Halbwertszeiten entsprechen, bzw. Werte, die wir bei Temperaturen finden, die um etwa 10° tiefer liegen, als diese Autoren mitteilen. Eine Erklärung dafür können wir nicht geben, zumal die Autoren für die Reaktion praktisch die gleiche Aktivierungsenergie finden wie wir (s. S. 1780).

Tab. 1. Einfluß der Anionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der  $S_2O_7^{2-}$ -Hydrolyse bei Zusatz von Na-Salzen

| Konzentration (Mol/l) | Halbwertszeit in sec bzw. $RGK$ ( $sec^{-1}$ ) für |                             |                |
|-----------------------|--|-----------------------------|----------------|
|                       | Chlorid  | Sulfat                      | Perchlorat     |
| 0.10                  | 305 (0.00227)                                      | 306 (0.00226)               | 308 (0.00225)  |
| 0.25                  | 292 (0.00237)                                      | 297 (0.00233)               | 299 (0.00232)  |
| 0.50                  | 273 (0.00254)                                      | 286 (0.00242)               | 293 (0.00237)  |
| 1.00                  | 253 (0.00274)                                      | 274 (0.00253) <sup>3)</sup> | 296 (0.00234)  |
| 2.50                  | 224 (0.00309) <sup>3)</sup>                        |                             | 338 (0.00205)  |
| 5.00                  | 223 (0.00311)                                      |                             | ~800 (0.00087) |

Die Gesamtheit der jetzt erhaltenen kinetischen Daten (s. Tab. 2 und Abbild. 2, Kurven a) zeigt, daß Ladung und Radius der Kationen kein eindeutiges Maß für die katalytische Wirksamkeit, gemessen an der durch sie bedingten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, sind.

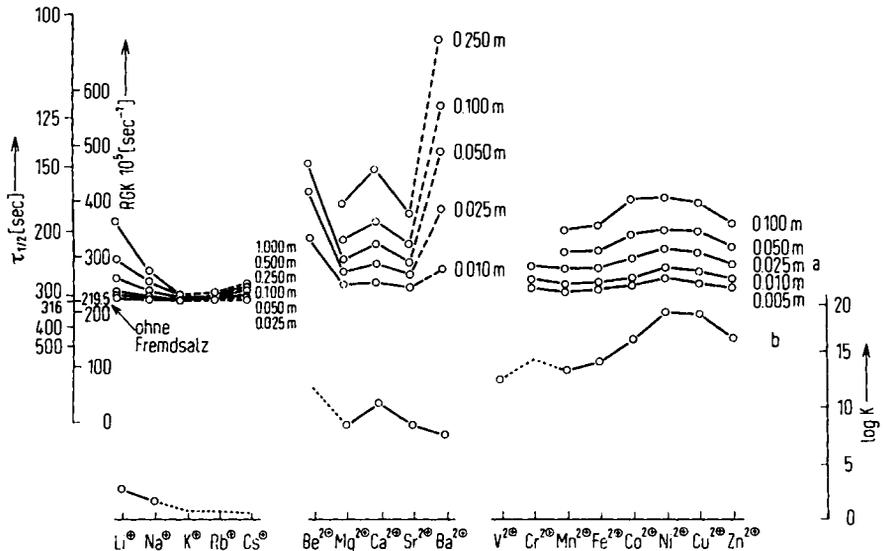


Abbildung 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $RGK$ ) bzw. Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) der  $S_2O_7^{2-}$ -Hydrolyse in Fremdsalzlösungen verschiedener Konzentration (Kurven a). Vergleich der katalytischen Aktivität mit der ADTE-Komplexbildungskonstanten (Kurve b). (Die Werte der punktierten Teile der Kurve b sind nicht bekannt und wurden nach dem Kurvenverlauf bei anderen Komplexen geschätzt)

Von den Alkalien wirken  $Li^+$ -Ionen am stärksten;  $Na^+$ -Ionen entfalten nur geringe Wirkung und bei  $K^+$ -Ionen wird sie erst bei relativ hohen Konzentrationen (1 m) meßbar.  $Rb^+$ - und  $Cs^+$ -Ionen scheinen etwas stärker wirksam zu sein als  $K^+$ -Ionen. In der Reihe der Erdalkalien wirken  $Mg^{2+}$ - und  $Sr^{2+}$ -Ionen relativ wenig,  $Be^{2+}$ - und  $Ca^{2+}$ -Ionen erheblich stärker und  $Ba^{2+}$ -Ionen besonders stark. Die  $Ba^{2+}$ -Ionen nehmen jedoch eine Sonderstellung ein, denn mit ihnen verläuft die Reaktion nach

<sup>3)</sup> Aus der Höhe der Nachbarkonzentrationen interpolierte Werte.

einer Ordnung ( $\sim 0.75$ ), die kleiner als 1 ist (s. S. 1781). Die Wirksamkeit der zweiwertigen Ionen der Übergangselemente ist stets größer als die der ihnen im Radius vergleichbaren  $Mg^{2\oplus}$ - und  $Ca^{2\oplus}$ -Ionen, aber sie folgt einer komplizierten Gesetzmäßigkeit: sie fällt vom  $Cr^{2\oplus}$  zum  $Mn^{2\oplus}$  hin ab, steigt über  $Fe^{2\oplus}$  und  $Co^{2\oplus}$  bis zu einem Maximum beim  $Ni^{2\oplus}$  und sinkt erneut über  $Cu^{2\oplus}$  zum  $Zn^{2\oplus}$ . Der Vergleich dieser Abhängigkeiten mit anderen bekannten Eigenschaften dieser Ionen, wie Ionenradien, Radien der hydratisierten Ionen, ihren Hydratationswärmern, ihrer Komplexbildung mit verschiedenen Komplexbildnern, ihrer katalytischen Wirkung bei verschiedenen Spaltungsreaktionen organischer Verbindungen usw. zeigt folgendes: bei den *Übergangsmetall-Ionen* der ersten langen Periode besteht gute Übereinstimmung zwischen der von uns gemessenen katalytischen Aktivität ( $Cr > Mn < Fe < Co < Ni > Cu > Zn$ ) und den kristallographischen Radien, den Radien der hydratisierten Ionen<sup>4)</sup>, den Hydratisierungswärmern<sup>5)</sup>, den Komplexstabilitätskonstanten zahlreicher Komplexe<sup>6-10)</sup> sowie der bei verschiedenen Spaltungsreaktionen organischer Verbindungen beobachteten katalytischen Aktivität<sup>5, 11, 12)</sup>. Bei den beiden letztgenannten Größen liegt das Maximum häufig beim  $Cu^{2\oplus}$  ( $Ni^{2\oplus} < Cu^{2\oplus} > Zn^{2\oplus}$ ).

Bei den *Erdalkalimetall-Ionen* ist eine so weitgehende Übereinstimmung, wohl auf Grund ihres stark unterschiedlichen Hydratationszustandes, nicht festzustellen. Die kristallographischen Radien steigen von  $Be^{2\oplus}$  zum  $Ba^{2\oplus}$  an, die Radien der hydratisierten Ionen, es liegen nur wenige Angaben vor, fallen dagegen von  $Be^{2\oplus}$  zum  $Ba^{2\oplus}$  ab. Ein Minimum beim  $Ca^{2\oplus}$ -Ion tritt nicht auf; lediglich  $r_{Ca^{2\oplus}} = r_{Sr^{2\oplus}}$  wird angegeben. Die Hydratationswärmern sinken vom  $Be^{2\oplus}$ - zum  $Ba^{2\oplus}$ -Ion monoton ab, und in der katalytischen Wirksamkeit bei verschiedenen Spaltungsreaktionen organischer Verbindungen zeigt sich meist ebenfalls keine Übereinstimmung mit der von uns gefundenen Reihenfolge  $Be > Mg < Ca > Sr < Ba$ . Lediglich die Komplexstabilitätskonstanten der Mehrzahl der untersuchten Komplexbildner zeigen das charakteristische Ca-Maximum in der Reihe  $Be > Mg < Ca > Sr > Ba$ . Bei den *Alkalimetall-Ionen* wird die die katalytische Aktivität kennzeichnende Folge  $Li > Na > K$  auch bei den anderen Maßzahlen beobachtet.

In bezug auf die *Ionen der Übergangselemente* liefert die Ligandenfeldtheorie<sup>5)</sup> eine zweite Analogie, derzufolge bei schwachem Ligandenfeld die oktaedrischen Kristallfeldstabilisierungsenergien dieser zweiwertigen Ionen beim  $V^{2\oplus}$  und  $Ni^{2\oplus}$  am höchsten und beim  $Mn^{2\oplus}$  am niedrigsten sind.

4) E. R. NIGHTINGALE JR., J. phys. Chem. 63, 1381 [1959].

5) F. BASOLO und R. C. PEARSON, Mechanisms of inorganic reactions, John Wiley & Sons, New York 1958.

6) J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH und L. G. SILLÉN, Stability constants, part I: Organic ligands, The Chemical Society, London 1957.

7) K. B. JAZMIRSKI und W. P. WASSILJEW, Instabilitätskonstanten von Komplexverbindungen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.

8) A. E. MARTELL und M. CALVIN, Die Chemie der Metallchelateverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1958.

9) H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1953, 3192.

10) D. P. MELLOR und L. E. MALEY, Nature [London] 159, 370 [1947]; 161, 436 [1948].

11) R. W. HAY, Some aspects of metal-ion catalysis, Rev. pure appl. Chem. 13, 157 [1963]. (Dasselbst 92 Literaturzitate über Kationenkatalyse.)

12) J. E. PRUE, J. chem. Soc. [London] 1952, 2331.

Tab. 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $\text{sec}^{-1}$ ) der  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Hydrolyse in Gegenwart unterschiedlicher Mengen verschiedener Fremdsalzkationen

| Fremdsalzkation  | Konzentration des zugesetzten Fremdsalzkations (Mol/l) |         |                        |                        |                        |           |         |
|--|--|---------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------|---------|
|  | 0.005  | 0.010   | 0.025                  | 0.050                  | 0.100                  | 0.250     | 1.000   |
| Li <sup>+</sup>  | 0.00221  | 0.00221 | 0.00225                | 0.00230                | 0.00237                | 0.00261   | 0.00294 |
| Na <sup>+</sup>  | 0.00220  | 0.00220 | 0.00221                | 0.00223                | 0.00227                | 0.00237   | 0.00253 |
| K <sup>+</sup>   |  |         | 0.00220 <sup>13)</sup> | 0.00220 <sup>13)</sup> | 0.00221                | 0.00223   | 0.00225 |
| Rb <sup>+</sup>  |  |         | 0.00220 <sup>13)</sup> | 0.00221 <sup>13)</sup> | 0.00222 <sup>13)</sup> | 0.00227   | 0.00230 |
| Cs <sup>+</sup>  |  |         | 0.00220 <sup>13)</sup> | 0.00225 <sup>13)</sup> | 0.00229                | 0.00240   | 0.00244 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                     | 0.00222 <sup>13)</sup>                                 | 0.00225 | 0.00234                | 0.00245                | 0.00263                | 0.00308   | 0.00363 |
| [N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>   |  |         | 0.00194 <sup>13)</sup> | 0.00170                | 0.00140                | 0.00087   | 0.00053 |
| [N(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> |  | 0.00208 | 0.00191 <sup>13)</sup> | 0.00167 <sup>13)</sup> | 0.00136                | 0.00083   |         |
| Be <sup>2+</sup>   | 0.00308  | 0.00330 | 0.00413                | 0.00462                | > 0.00462              | > 0.00462 |         |
| Mg <sup>2+</sup>   | 0.00234  | 0.00247 | 0.00268                | 0.00291                | 0.00324                | 0.00389   | 0.00485 |
| Ca <sup>2+</sup>   | 0.00237  | 0.00250 | 0.00282                | 0.00317                | 0.00359                | 0.00450   |         |
| Sr <sup>2+</sup>   | 0.00232  | 0.00240 | 0.00263                | 0.00284                | 0.00315                | 0.00370   |         |
| Ba <sup>2+</sup>   | 0.00242  | 0.00272 | 0.00379                | 0.00481                | 0.00559                | 0.00676   |         |
| Cr <sup>2+</sup>   | 0.00237  | 0.00252 | 0.00276 <sup>13)</sup> |                        |                        |           |         |
| Mn <sup>2+</sup>   | 0.00231  | 0.00243 | 0.00271                | 0.00299                | 0.00339                | 0.00420   |         |
| Fe <sup>2+</sup>   | 0.00234  | 0.00245 | 0.00271                | 0.00301                | 0.00347                |           |         |
| Co <sup>2+</sup>   | 0.00237  | 0.00252 | 0.00287                | 0.00331                | 0.00392                |           |         |
| Ni <sup>2+</sup>   | 0.00252  | 0.00270 | 0.00303                | 0.00336                | 0.00395                | 0.00495   |         |
| Cu <sup>2+</sup>   | 0.00243  | 0.00262 | 0.00297                | 0.00333                | 0.00385                | 0.00500   |         |
| Zn <sup>2+</sup>   | 0.00235  | 0.00249 | 0.00275                | 0.00305                | 0.00347                | 0.00450   |         |
| Ag <sup>+</sup>  |  |         |                        | 0.00289 <sup>13)</sup> | 0.00327                | 0.00447   | 0.00568 |
| Cd <sup>2+</sup>   |  |         |                        |                        |                        | 0.00514   |         |

13) Aus den Nachbarkonzentrationen extrapolierte Werte.

Aus dieser vergleichenden Betrachtung folgt, daß zwar im großen und ganzen Ähnlichkeit, aber keinesfalls völlige Parallelität im Kurvenverlauf besteht. Nur wenige Maßzahlen haben wir gefunden, die, soweit sie für die einzelnen Ionen bekannt sind, für alle untersuchten Ionen wirkliche Parallelen ergeben. Es sind dies die Komplexbildungskonstanten für ÄDTE (s. Abbild. 2, Kurve b) und einige andere Komplexbildner. Wir schließen daraus, daß die bisher in ihrer Wirkung auf die  $S_2O_7^{2\ominus}$ -Hydrolyse untersuchten Kationen ebenso wie mit ÄDTE auch mit den  $S_2O_7^{2\ominus}$ -Ionen Chelate bilden, wobei diese Anionen derart polarisiert werden, daß sie mit den Wasserdipolen leichter zu reagieren vermögen.

Daß die Kationenwirkung, worauf übrigens schon J. E. PRUE<sup>12)</sup> in anderen Beispielen allgemein hinwies, auf die  $S_2O_7^{2\ominus}$ -Hydrolyse tatsächlich mit einer intermediären Bildung von „Komplexen“ verknüpft sein muß, ergab sich bei der Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der Wirkung der  $Mg^{2\oplus}$ -Ionen. In Analogie zu den Beobachtungen von R. HAVEMANN und K. G. REIMER<sup>14)</sup> bei der Photoreduktion von Thionin ist auch im Falle der  $S_2O_7^{2\ominus}$ -Hydrolyse durch  $Mg^{2\oplus}$ -Ionen eindeutig auf die Bildung von reaktionsfähigen „ $(Mg^{2\oplus} \cdot \cdot \cdot S_2O_7^{2\ominus})$ -Komplexen“ zu schließen. Hierüber soll aber erst berichtet werden, wenn sich auch für andere Ionen Analoges nachweisen läßt. Bemerkenswert sei jedoch hier schon, daß die Aktivierungsenergie, die wir im Vergleich zu früher<sup>1)</sup> ( $11.09 \pm 0.2$ ) jetzt genauer mit  $11.25 \pm 0.2$  kcal/Mol angeben können (H. K. HOFMEISTER und J. R. VAN WAZER<sup>2)</sup> fanden 11.3 kcal/Mol), praktisch unabhängig vom zugesetzten Kationenkatalysator ist. Bei Lösungen mit 0.05 Mol  $Mg^{2\oplus}$ // ergaben sich  $11.65 \pm 0.2$ , mit 1.00 Mol  $Mg^{2\oplus}$ //  $11.55 \pm 0.2$  und mit 0.05 Mol// des katalytisch besonders wirksamen  $Ni^{2\oplus}$   $11.75 \pm 0.2$  kcal/Mol. Auch darüber wird später ausführlich berichtet werden.

Nicht nur einfache Ionen ordnen sich in diese Befunde ein, auch komplexe Kationen katalysieren die  $S_2O_7^{2\ominus}$ -Hydrolyse (s. Tab. 3). Die zweiwertigen  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2\oplus}$ -Ionen wirken bei gleicher Konzentration ähnlich beschleunigend wie  $Co^{2\oplus}$ -Ionen, die

Tab. 3. Einfluß von komplexen Kationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der  $S_2O_7^{2\ominus}$ -Hydrolyse

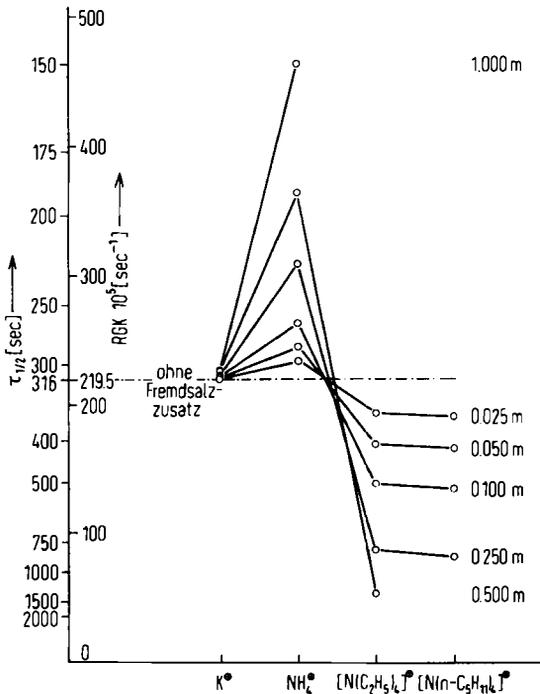
| Fremdsalzion               | Halbwertszeiten in sec und <i>RGK</i> ( $sec^{-1}$ ) für folgende Konzentrationen |                 |                 |                |
|----------------------------|---|-----------------|-----------------|----------------|
|                            | 0.010 <i>m</i>  | 0.025 <i>m</i>  | 0.050 <i>m</i>  | 0.100 <i>m</i> |
| —                          | $316 \pm 8$ sec ( $0.002195 \pm 0.000055$ $sec^{-1}$ )                            |                 |                 |                |
| $Fe^{2\oplus}$             | 283 (0.00245)   | 256 (0.00271)   | 230 (0.00301)   | 200 (0.00347)  |
| $[Fe(CN)_6]^{4\ominus}$    | 312 (0.00222)   | 305 (0.00227)   | 311 (0.00223)   | 314 (0.00221)  |
| $Co^{2\oplus}$             | 275 (0.00252)   | 241.5 (0.00287) | 209.5 (0.00331) | 177 (0.00392)  |
| $[Co(NH_3)_5Cl]^{2\oplus}$ | 295 (0.00237)   | —               | —               | —              |
| $[Co(NH_3)_6]^{3\oplus}$   | 177 (0.00391)   | 141 (0.00492)   | 128 (0.00540)   | 120 (0.00575)  |
| $[Co(en)_3]^{3\oplus}$     | —   | —               | —               | 111 (0.00625)  |

dreiwertigen Kationen  $[Co(NH_3)_6]^{3\oplus}$  und  $[Co(en)_3]^{3\oplus}$  sind dagegen erheblich stärker (rund doppelt so) wirksam als alle bisher untersuchten zweiwertigen Ionen;  $[Fe(CN)_6]^{4\ominus}$ -Ionen hingegen beeinflussen die  $S_2O_7^{2\ominus}$ -Hydrolyse nicht.

<sup>14)</sup> Z. physik. Chem. **211**, 26 [1959].

Eine Sonderstellung nehmen die Ammonium-Ionen ein (s. Tab. 2 und Abbild. 3).  $\text{NH}_4^\oplus$ -Ionen beschleunigen die Hydrolyse stärker als alle Alkalimetall-Ionen unter gleichen Bedingungen. Tetraalkylammonium-Ionen dagegen verlangsamten die Reaktion. Bei Zusatz von 0.1 Mol  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^\oplus$ -Ionen z. B. steigt die Halbwertszeit von 316 auf  $\sim 1400$  sec, also auf rund das Vierfache, eine Erscheinung, deren Deutung weitere Versuche erforderlich macht.

Noch merkwürdiger ist das Verhalten der  $\text{Ba}^{2\oplus}$ -Ionen, die sich durch eine besonders große Aktivität auszeichnen (s. Tab. 2 und Abbild. 2). Gleichzeitig setzen sie jedoch die Reaktionsordnung herab: mit zunehmendem Reaktionsablauf wird die Reaktionsgeschwindigkeit ständig größer (s. Abbild. 1). Diese anomale Aktivität des  $\text{Ba}^{2\oplus}$ -Ions beruht, wie zur Klärung dieser Frage angestellte Experimente ergaben, *nicht* auf heterogener Katalyse durch das aus der Lösung ausfallende Bariumsulfat. Die Ver-



Abbild. 3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) der  $\text{S}_2\text{O}_7^{2\ominus}$ -Hydrolyse in Lösungen von Ammonium-Ionen verschiedener Konzentration im Vergleich mit der Wirkung von  $\text{K}^\oplus$ -Ionen

ringerung der  $\text{Ba}^{2\oplus}$ -Ionenkonzentration infolge ausfallenden Bariumsulfats war zu vernachlässigen und sollte darüber hinaus entgegengesetzt, im Sinne einer Reaktionsverzögerung, wirken. Der Einbau von  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen des Titrationsmittels in den ausfallenden Niederschlag wurde in Rechnung gesetzt, kann aber die beobachtete Anomalie nicht erklären. — Außerdem wird bei Zusatz von Ba-Salz auch eine Anionenabhängigkeit erkennbar. So ist  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  deutlich stärker wirksam als z. B.  $\text{BaCl}_2$ . Auch dieses Verhalten bedarf weiterer Versuche, um zu einer Deutung zu kommen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Titrationen und Auswertung der Titrationskurven erfolgten nach l. c.<sup>1)</sup> Bei dieser Methodik bleibt das Reaktionsmedium dauernd im pH-Bereich 3.5—10.5, so daß die katalytische Aktivität der  $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen (welche erst bei  $\text{pH} < 3$  merklich wird) zu vernachlässigen ist.

Zur Titration wurden, wegen der Färbung der Fremdsalzlösungen, verschiedene Indikatoren verwendet: für Alkalisulfate, -chloride und -perchlorate, für Erdalkalichloride, -sulfate und -perchlorate, für Ammoniumchlorid und -sulfat, für Tetraäthylammonium-chlorid und Tetra-n-amylammonium-bromid sowie für Nickelsulfat *Methylrot/Methylenblau*, für Kobaltchlorid, Kobalt-, Zink-, Nickel-, Kupfer- und Mangansulfat *Bromphenolblau*, für Eisensulfat *Dimethylgelb* und für Kaliumhexacyanoferrat(II) *Phenolphthalein*.

Bei der Messung der Disulfathydrolyse in Chrom(II)-, Mangan(II)- oder Eisen(II)-Salzlösungen wurde mit luftfrei gekochtem Wasser und unter einem kräftigen Stickstoff- oder Wasserstoffstrom gearbeitet. Nach Beendigung der alkalimetrischen Titration wurde stets manganometrisch geprüft, ob es gelungen war, die Oxydation der zweiwertigen Fremdsalzkationen im Verlauf der Hydrolyse auszuschließen. In keinem Fall hatten sich mehr als höchstens 1—2%  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  usw. gebildet. Durch Zusatz von Kaliumfluorid wurden die eventuell gebildeten, katalytisch stark wirksamen  $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ionen in die katalytisch inaktiven  $[\text{FeF}_6]^{3\ominus}$ -Ionen übergeführt.

---