

# Kinetik und Katalyse

der

## Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion

von

**E. Abel.**

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

### Inhalt.

I. Einleitung. II. Untersuchungsmethode. III. Kinetik, IV. Mechanismus der Reaktion  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . V. Katalytischer Einfluß der  $\text{H}^+$ -Ionen. VI. Katalyse durch Jodionen. VII. Verläuft die Jodionenkatalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion über intermediär ausgeschiedenes Jod? VIII. Reaktionsverlauf bei Gegenwart von Molybdänsäure. IX. Zusammenfassung der Resultate.

### I. Einleitung.

In ihrer klassischen Arbeit über das Zeitgesetz der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff verfolgten A. V. Harcourt und W. Esson<sup>1</sup> den Reaktionsfortschritt in der Weise, daß sie die Zeit maßen, in welcher gleiche Mengen Jod zur Ausscheidung gelangten; die Dosierung des Jods geschah derart, daß portionenweise bekannte kleine Mengen Thiosulfat in die Lösung eingetragen wurden und die Zeit registriert wurde, nach welcher Blaufärbung der mit Stärke versetzten Flüssigkeit eintrat. Durch diese Bestimmungsmethode erreichten Harcourt und Esson gleichzeitig Konstanz des Jodidgehaltes während des Reaktionsablaufes, so daß — abgesehen von der in großem Überschusse vorhandenen, nach späteren Untersuchungen bloß katalytisch wirkenden Säure —

<sup>1</sup> Phil. Trans., 157 (1867), 117.

die durch den Reaktionsfortschritt bedingte Konzentrationsabnahme der einzelnen Molekül-gattungen auf die des Peroxyds beschränkt blieb. In der Tat konnten so die beiden Forscher an der Hand der genannten Reaktion das monomolekulare Reaktionsgesetz in ausgezeichnete Übereinstimmung mit ihren experimentellen Ergebnissen formulieren und begründen.

Die Berechtigung dieses Kunstgriffes des Zusatzes von Thiosulfat, in welchem die Verfasser bei ihrer grundlegenden Untersuchung wohl weniger die Möglichkeit direkter Reaktionsbeeinflussung als einen praktisch analytischen Behelf sahen, ist an die Voraussetzung geknüpft, daß Thiosulfat bloß mit Jod, nicht aber mit Wasserstoffsuperoxyd in Reaktion tritt. Spezielle Versuche in dieser Richtung scheinen indes von den Autoren in umfänglichem Maße nicht angestellt worden zu sein; sie erwähnen bloß anmerknungsweise: »...it (Natriumhyposulfit) is not oxydized to sulphate nor acted upon in any way in this solution (verdünnte Lösung von Jodkalium und Schwefelsäure oder Salzsäure) by hydric peroxyde;... when hydric chlorid has been employed to acidulate the solution, the addition of barium chloride after or during the set of experiments produces no precipitate. The quantity of sodic hyposulfite in the solution varies in each experiment from the maximum quantity<sup>1</sup> to zero; the progress of the reaction is unaffected by this variation«.

Mehr aber als diese bloß orientierenden Versuche, die ja doch nur die Oxydation zu Sulfat betrafen, schien für die Stichhaltigkeit der Voraussetzung, daß Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat aufeinander nicht weiter einwirken, die Tatsache zu sprechen, daß der von Harcourt und Esson festgelegte Reaktionsverlauf sich dem monomolekularen Schema eben ganz vorzüglich anpaßte; somit mußte es als zweifellos gelten, daß bei den Versuchen dieser beiden Forscher eine Einwirkung, falls eine solche überhaupt stattfand, innerhalb der Versuchsfehler zu liegen kam. Wie bereits erwähnt, war dort die Anordnung so getroffen, daß Thiosulfat in abgemessenen, kleinen Anteilen der  $H_2O_2$ -haltigen Jodidlösung zugesetzt wurde; nun

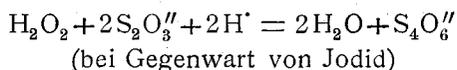
<sup>1</sup> Dieser Ausdruck scheint ein wenig unklar; gemeint kann wohl nur die Menge des jedesmaligen Teilzusatzes sein, wenn anders nicht ein Druckfehler vorliegt und es statt Hyposulfit Tetrathionat heißen sollte.

war einerseits Jodid durchwegs in so großem Überschusse vorhanden, daß die Reaktion zwischen diesem und dem Peroxyd selbst bei erheblicher Geschwindigkeit der Reaktion zwischen letzterem und Hyposulfit von vornherein als die dominierende erscheinen mußte; da andererseits jeder Umsatz zwischen gegebenen Mengen in gegebenem Volumen sich beliebig verlangsamen läßt, sofern man nur die Reaktion staffelweise mit periodisch zugesetzten, genügend kleinen Anteilen der einen der Komponente verlaufen läßt, so ist es klar, daß die Harcourt-Esson'schen Resultate die Frage nach der Art und dem zeitlichen Verlaufe der direkten Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in saurer Lösung unbeantwortet lassen, sie im Gegenteil der Möglichkeit eines direkten, erheblich raschen Umsatzes sehr wohl Spielraum gewähren. Diese Erwägung veranlaßte mich, als gelegentlich einer anderweitigen Untersuchung Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat in gemeinsamer Lösung zusammentrafen, die Kinetik dieser Reaktion des näheren zu untersuchen.

Offenbar in Hinblick auf die wohlbekanntete Studie von Harcourt und Esson hat diese Reaktion eine kinetische Bearbeitung meines Wissens bisher nicht gefunden; die genannte Arbeit scheint im Gegenteil bisher allgemein in der Richtung diskutiert worden zu sein, daß der direkte Umsatz zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in saurer Lösung mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit vor sich geht. Wenigstens wurde diese nicht richtige Voraussetzung mehrfach von J. Brode<sup>1</sup> und ganz jüngst erst wieder von W. Bray<sup>2</sup> akzeptiert und zu vergleichenden Schlüssen bezüglich der beiden Reaktionen



einerseits und



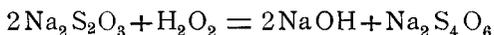
andererseits benützt. Bray hat keine selbständigen Versuche in dieser Beziehung ausgeführt, sondern zwecks

<sup>1</sup> Chem. Ztg., 25, 1116 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie, 49, 208 (1904).

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 54, 486 (1906).

einer zusammenfassenden Darstellung die Resultate aus der Brode'schen Arbeit übernommen; bei letzterem aber wollte es der Zufall, daß offenbar infolge ungünstig gewählter Versuchsanordnung die auch bei Jodidausschluß beträchtliche Geschwindigkeit der zweitgenannten Reaktion verdeckt wurde, wie weiter unten noch ausführlicher dargelegt werden wird, so daß diese Reaktion Brode ebensowohl entging wie seinerzeit Harcourt und Esson. Während aber deren Schlüsse durch diesen Umstand in keiner Weise tangiert werden, bleiben, wie sich zeigen wird, die bezüglich Brode'schen Folgerungen nur in erheblich beschränktem Maße gültig.

Den Tatsachen näher kam A. Nabl,<sup>1</sup> welcher zeigte, daß zwischen Hydroperoxyd und unterschwefligsaurem Natron die Reaktion



verläuft, sofern das bei allmählichem Versetzen mit Peroxyd entstehende Alkali immer sogleich neutralisiert wird. Unterläßt man dies, so treten bei weitem kompliziertere Reaktionen auf, die in ihren Einzelheiten noch nicht ganz sichergestellt sind. Auf saure Lösung hat Nabl seine Untersuchung, die mehr präparativen Charakter hatte, nicht erstreckt, wie denn überhaupt die Reaktion bisher vorwiegend in neutraler Lösung verfolgt wurde,<sup>2</sup> wobei sie, wie gesagt, zu ziemlich undurchsichtigen Ergebnissen führt. Wesentlich glatter liegen die Verhältnisse in saurer Lösung; vorliegende Arbeit hat den Mechanismus dieser Reaktion bei Gegenwart von Säure, sowie die Kinetik der durch Jodionen katalysierten Reaktion zum Gegenstand. Insbesondere die Voraussicht, in der letztgenannten Kombination ein Beispiel einer streng vorausberechenbaren katalytischen Beschleunigung realisieren zu können, ließ eine nähere Untersuchung nach dieser Richtung als wünschenswert erscheinen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 737 (1901); vergl. auch Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 33, 3093, 3554 (1900).

<sup>2</sup> Vergl. R. Willstätter, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 36, 1831 (1903).

## II. Untersuchungsmethode.

Da das  $S_2O_3^{''}$ -Ion bei Gegenwart von  $H^+$ -Ionen bekanntlich eine Zersetzung im Sinne  $S_2O_3^{''} \rightleftharpoons S + SO_3^{''}$  erfährt, und zwar in um so erheblicherem Maße, je größer die  $H^+$ -Ionenkonzentration ist,<sup>1</sup> so mußte, um Komplikationen nach Tunlichkeit zu vermeiden, eine möglichst schwache Säure zur Anwendung gelangen; als solche wurde durchwegs, wo nichts anderes bemerkt, Essigsäure gewählt.<sup>2</sup> Die Zersetzung von Thiosulfat

Tabelle 1.

20 cm <sup>3</sup> einer Lösung			
vom Gehalte	verbrauchten		
	nach Minuten	Kubikzentimeter	Jodlösung
0·05 n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0·05 n. CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	0	20·0	0·05 n.
	15	20·0	
	45	20·1	
	86	20·2	
	114	20·4	
0·1 n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0·05 n. CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	144	20·4	0·10 n.
	0	20·0	
	6	19·95	
	20	20·0	
	35	19·95	
0·0955 n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0·0955 n. CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	50	20·03	0·0955 n.
	0	20·0	
	10	19·95	
	27	19·95	
	40	20·05	

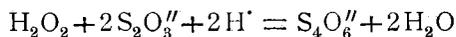
<sup>1</sup> Vergl. H. v. Öttingen, Zeitschr. für physik. Chemie, 33, 1 (1900).

<sup>2</sup> Daß speziell Mischungen von Thiosulfat und Essigsäure auch in großer Konzentration recht beständig sind, wurde schon von E. Mathieu-Plessy (Compt. rend., 101, 59 [1885]) hervorgehoben. — Ich möchte hier die von mir, wohl nur auf Grund einiger Handversuche, mehrfach gemachte Beob-

ist unter diesen Umständen nur eine ganz unbedeutende, wie aus vorstehenden orientierenden Titrations (Tabelle 1) ersehen werden mag, die ein ungefähres Maß für den Grad der genannten Nebenreaktion, die zu Sulfit, also zu einem Mehrverbrauch an Jod führen sollte, abgeben können.

Die Lösung blieb während der Versuchsdauer entweder völlig klar oder zeigte bei größerer Konzentration der Komponenten eine nur sehr schwache Opaleszenz; Versuche mit irgend bedeutender Schwefelausscheidung wurden verworfen.

Zur Identifizierung der Reaktionsgleichung



war es erforderlich, nicht nur die Thiosulfat-, sondern auch die Peroxydabnahme zeitlich zu verfolgen und deren Äquivalenz nachzuweisen. Thiosulfat wurde wie gewöhnlich mit Jod titriert. Die Wasserstoffsuperoxydbestimmung geschah gleichfalls jodometrisch nach der von Foerster und Gyr angegebenen Methode,<sup>1</sup> die indessen bei Gegenwart von Tetrathionat nicht ganz frei von Fehlerquellen ist. Die Methode beruht bekanntlich darauf, daß die  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltende Lösung mit überschüssigem Jod und Alkali versetzt und der nach der Sauerstoffbindung verbleibende Rest an Hypojodit nach Zusatz von Bicarbonat mit arseniger Säure oder nach Ansäuerung mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Nun wird aber bei Anwesenheit von Tetrathionat in alkalischer Lösung Jod teils auf dem Wege direkter Oxydation des Thionats, teils unter Vermittlung dessen Hydrolysenprodukte verbraucht; eine bis eben zum Eintritt der

---

achtung hinzufügen, daß mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzte essigsäure Thiosulfatlösungen die Schwefeltrübung, *ceteris paribus*, langsamer und spärlicher zeigen als bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; zumindest teilweise wird dies auch auf die Zurückdrängung der  $\text{H}'$ -Ionen durch das mit Reaktionsbeginn entstehende Natriumacetat zurückzuführen sein. In stark saurer, insbesondere in schwefel- oder salzsaurer Lösung wird indes auch unter diesen Verhältnissen die Schwefelausscheidung und mit ihr die Sulfitbildung bald nach der Vermischung nicht unbedeutend.

<sup>1</sup> Zeitschr. für Elektrochemie, 9, 1 (1903); siehe auch G. Lunge, Zeitschr. für angew. Chemie, 1890, 6.

Blaufärbung titrierte Thiosulfatlösung absorbiert, alkalisch gemacht, beträchtliche Mengen Jod, allerdings langsam genug, um bei rascher Wiederansäuerung keinen sehr merklichen Verlust an Jod befürchten zu müssen. Gegenüber dem äußerst schnellen Umsatze zwischen Hypojodit und Wasserstoffsuperoxyd wird also diese Reaktion bei richtiger und schneller Arbeitsweise keinen wesentlichen Verbrauch an Jod bedingen.

Nicht ganz so günstig liegen die Verhältnisse bei gleichzeitigem Vorhandensein von  $H_2O_2$ . Daß Tetrathionat in Gegenwart von Alkali von Wasserstoffsuperoxyd mit großer Geschwindigkeit oxydiert wird, konnte jüngst C. J. Thatcher<sup>1</sup> in Anschluß an die Versuche von A. Nabl<sup>2</sup> nachweisen und kann ich selbst auf Grund eigener Versuche bestätigen; parallel hiermit geht, wie bereits erwähnt, Hydrolyse von Tetrathionat, die, wie Thatcher zeigte, in erster Reihe zu Thiosulfat und Trithionat, in stärker alkalischer Lösung auch zu Sulfit und zu Sulfat führt. Die Reaktion ist ersichtlicherweise sehr kompliziert und wird es in noch höherem Grade bei Gegenwart von Hypojodit, welches die entstandenen Reaktionsprodukte weiter zu oxydieren vermag. Auf Grund zahlreicher, mehrfach abgeänderter Versuchsreihen, die im einzelnen hier anzuführen sich wohl erübrigt, möchte ich als Bruttoergebnis des Gesamtvorganges die Tatsache anführen, daß infolge der eben geschilderten Verhältnisse die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Hypojodit bei Gegenwart von Tetrathionat in alkalischer Lösung stets mit einem Mehrverbrauch an Hypojoditsauerstoff, beziehungsweise nach erfolgter Ansäuerung an freiem Jod verknüpft ist, so daß nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds für die Zurücktitrierung des überschüssigen Jods weniger Thiosulfat benötigt wird als bei Abwesenheit von Tetrathionat. Man erkennt, daß der hiedurch bedingte Fehler in der Richtung einer scheinbar größeren Konzentration vorhandenen, also einer scheinbar geringeren Menge durch unsere Hauptreaktion verschwundenen Wasserstoffsuperoxyds gelegen ist. Dieser Fehler läßt sich indes sehr vermindern, wenn man

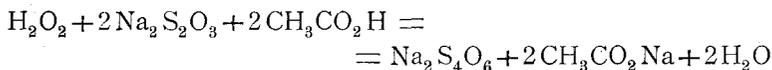
---

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 47, 641 (1904).

<sup>2</sup> L. c.

Sorge trägt, die Zeit des Zusammentreffens von Wasserstoff-superoxyd, Alkali und Tetrathionat in gemeinsamer Lösung einerseits und von Hypojodit, Alkali und Tetrathionat andererseits nach Möglichkeit auf die außerordentlich kurze Dauer der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Hypojodit zu beschränken. Bei den weiter unten folgenden Versuchen wurde die Reihenfolge der Operationen stets so gewählt, daß diese Bedingung tunlichst erfüllt war. Unter dieser Voraussetzung und bei schneller Arbeitsweise erwies sich in der Tat die genannte analytische Methode zur Festlegung des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen der Thiosulfat- und Peroxydabnahme als völlig ausreichend.

Auf Grund dieser Bestimmungen kann, wie aus den nachfolgenden Tabellen hervorgeht, die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat in der Bruttoform



als sichergestellt gelten. Sie ist frei von störenden Nebenvorgängen. In konzentrierteren Lösungen findet wohl etwas Sulfatbildung statt, aber stets nur in sehr geringem Ausmaß, während in ganz verdünnten Lösungen  $\text{BaCl}_2$  nach beendeter Reaktion überhaupt keine Trübung gibt. Dies steht in Übereinstimmung mit den Resultaten von Harcourt und Esson; implicite ist in deren Versuchen auch die weitere Tatsache enthalten, daß in saurer Lösung Tetrathionat von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht merklich oxydiert wird; eigene Versuche, in essigsaurer Lösung durchgeführt, bestätigten dies.<sup>1</sup>

Sämtliche kinetischen Bestimmungen wurden im Thermostaten bei  $25 \cdot 0^\circ \text{C}$ . ausgeführt. Das Lösungsvolumen betrug im allgemeinen  $300 \text{ cm}^3$ . Die Reagenzien waren Kahlbaum'scher Provenienz, speziell Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium säurefrei.

Der Titer der verschiedentlichen Ausgangslösungen, durch deren Vermischung die jeweilige Reaktionslösung fallweise bereitet wurde, wurde täglich neu gestellt, und zwar Wasser-

<sup>1</sup> Vergl. auch C. J. Thatcher, l. c.

stoffsuperoxyd sowohl mit Permanganat als jodometrisch, Thiosulfat mit Bichromat und Jodkalium. Eingeleitet wurde die Reaktion in der Regel durch Zugabe der entsprechenden Menge vorgewärmter Thiosulfatlösung zu der die übrigen Komponenten enthaltenden Flüssigkeit; wo angängig, wurde diese Reihenfolge gewählt, um ein unnötig langes Verweilen von unterschwefligsaurem Natron neben Essigsäure (ohne Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zu vermeiden. Um sich von den allfälligen Ungenauigkeiten der Meßgefäße unabhängig zu stellen, wurde der Anfangstiter an  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  der durch die jeweilig entsprechende Vermischung erzielten Ausgangslösung stets direkt bestimmt, und zwar in analog hergestellten, unter Verwendung der gleichen Pipetten etc., aber mit Ausschluß aller anderen Reagenzien bereiteten, bloß  $\text{H}_2\text{O}_2$ , beziehungsweise  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  enthaltenden Parallellösungen.

Der Reaktionsverlauf wurde in der Weise verfolgt, daß zu den entsprechenden Zeiten  $30 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit herauspipettiert und schnell in mit etwa  $300 \text{ cm}^3$  kalten Wassers und etwas Stärke versetzte Jodlösung ausfließen gelassen wurden, deren Jodgehalt so bemessen war, daß er genau dem Thiosulfatgehalt (in  $30 \text{ cm}^3$ ) zur Zeit  $t = 0$  entsprach. Hiedurch gelangt die Reaktion zwischen Peroxyd und Thiosulfat sofort zum Stillstande. Die gleichzeitig ermöglichte Fehlerquelle einer Jodausscheidung aus dem Jodkalium der Jodlösung wurde durch sofortige schnelle Rücktitration mit Thiosulfat, die kaum mehr als 30 Sekunden in Anspruch nahm, durch Verdünnung mit viel kaltem Wasser, dann auch dadurch tunlichst beschränkt, daß zur Herstellung der Jodlösungen von vornherein nur gerade die zur Auflösung unbedingt erforderliche Menge an Jodkalium zur Anwendung kam. War die zur Zurücktiterung verwendete Thiosulfatlösung mit der Ausgangskonzentration im Reaktionsgefäß etwa gleich normal, was gewöhnlich der Fall war, so gibt die benötigte Anzahl Kubikzentimeter der Titerlösung unmittelbar das Maß für den Reaktionsfortschritt.

Im Falle, wo dieser auch durch die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abnahme verfolgt werden sollte, wurde die Lösung sofort nach beendeter Titration mit Thiosulfat nochmals mit einer abgemessenen Menge, in Bezug auf den ursprünglichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt etwas über-

schüssiger<sup>1</sup> Jodlösung bekannten Titers versetzt, alkalisch gemacht, umgeschwenkt, sofort angesäuert und mit Thiosulfat zurücktitriert. Die gesamte Operation inklusive der vorhergehenden Thiosulfatbestimmung bedarf bei einiger Übung in der Ausführung kaum mehr als  $\frac{3}{4}$  Minuten.<sup>2</sup>

### III. Kinetik der Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3'' + 2\text{H}^+ = \text{S}_4\text{O}_6'' + 2\text{H}_2\text{O}$ .

In den folgenden Tabellen bedeuten  $a$  und  $b$  die Anfangskonzentrationen (in Äquivalenten) von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumthiosulfat  $\left(\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2}, \text{ beziehungsweise } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right)$  pro Liter,<sup>3</sup>  $t$  die Zeit in Minuten, gezählt vom Reaktionsbeginne bis

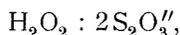
<sup>1</sup> Ein Überschuß an Jodlösung ist deshalb erforderlich, weil mit den oben erwähnten Reaktionen zwischen Hypojodit, Wasserstoffsuperoxyd und den Thiosäuren auch noch die bekanntlich schnell verlaufende Umwandlung von Hypojodit in Jodat konkurriert (vergl. Foerster und Gyf, 1. c.), wodurch dem Wasserstoffsuperoxyd der zu seiner Zersetzung erforderliche Hypojoditsauerstoff teilweise entzogen wird und im Falle eines genau äquivalenten Jodzusatzes ein Defizit an letzterem entstehen könnte. Da aber die Jodatbildung immerhin langsamer erfolgt als die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{JO}'$  (vergl. Brode, 1. c.), so gewährleistet ein geringer Überschuß an zugefügtem Jod bei genügend raschem Arbeiten auch einen gewissen Überschuß an vorhandenem Hypojodit. — Insbesondere gilt diese Vorsicht, wenn, was manches Mal der Fall war, der Zusatz an Alkali vor dem des Jods erfolgte.

<sup>2</sup> Bei der Kürze dieser Zeit und der großen Verdünnung der bezüglichen Lösungen kommen die beiden möglichen Fehlerquellen, Ausscheidung von Jod auf Kosten des Wasserstoffsuperoxyds, solange die Lösung noch sauer ist, beziehungsweise Jodionenkatalyse des letzteren nach erfolgter Zugabe von Alkali kaum in Betracht. Sie liegen übrigens in der Richtung, daß sie die früher gekennzeichneten Mängel der Bestimmungsmethode teilweise kompensieren würden.

<sup>3</sup> Da wir über die elektrolytischen Dissoziationsverhältnisse von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als eines ternären Salzes nicht des näheren informiert sind, so unterblieb deren Berücksichtigung. Dies konnte um so eher geschehen, als Thiosulfat und das während der Reaktion aus letzterem gebildete Tetrathionat Salze gleicher Konstitution sind und daher in gemeinsamer Lösung gleich stark dissoziiert sein dürften. Dann aber bleibt der Dissoziationsgrad des Thiosulfats als Funktion der unveränderlichen Gesamtkonzentration beider Salze während des Reaktionsfortschrittes konstant, kann also in die Geschwindigkeitskonstante mit einbezogen werden (vergl. z. B. Nernst, Theor. Chem., III. Aufl., p. 518). — Ob im übrigen in unserem Falle das undissoziierte Molekül oder dessen Dissoziationsprodukte reagieren, bleibt unentschieden.

zum Momente der jeweiligen Entnahme,  $x$  die zur Zeit  $t$  umgesetzten Äquivalente Thiosulfat, beziehungsweise Wasserstoffsuperoxyd, bezogen auf  $1000 \text{ cm}^3$ ,  $a-x$ , beziehungsweise  $b-x$  mithin die noch vorhandenen Äquivalente  $\text{H}_2\text{O}_2$ , beziehungsweise  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $y$  gleichfalls die Menge vorhandenen Peroxyds in Äquivalenten, wie sie sich aber aus der direkten Verfolgung des Reaktionsverlaufes an der Hand der Abnahme von Wasserstoffsuperoxyd ergab.<sup>1</sup>

Erfolgt der Umsatz im Verhältnisse



so muß  $a-x$  und  $y$  identisch sein. In der Tat sind beide Zahlenreihen merklich gleich; daß aus Gründen analytischer Natur  $y$  in der Regel etwas zu groß erhalten wird, wurde bereits oben dargelegt. In bloß formal verschiedener Gestalt kommt die genannte Äquivalenz auch in der Kolumne mit  $x+y$  zum deutlichen Ausdrucke; diese Summe muß die ursprüngliche Normalität an Wasserstoffsuperoxyd ergeben, was auch der Fall ist. War auf diese Weise das Umsetzungsverhältnis, also die Reaktionsgleichung zwischen Peroxyd und Thiosulfat in saurer Lösung einmal festgestellt, so wurde bei den weiteren Versuchen von einer systematischen gleichzeitigen Bestimmung beider Komponenten abgesehen und die Reaktion im allgemeinen nur an der Hand des Thiosulfats verfolgt, doch unterblieben nicht gelegentliche Stichproben zur Bestimmung von  $y$ , die sich stets in guter Übereinstimmung mit  $a-x$  befanden.

Ihrer Bruttoform nach ist mithin die in Rede stehende Reaktion pentamolekular; nach bekannten Prinzipien war zu erwarten, daß ihr Mechanismus ein viel einfacherer sein würde. Um zunächst die Reaktionsordnung in Bezug auf die  $\text{H}^+$ -Ionen festzustellen, wurden die beiden folgenden Versuche, Tabelle 2 und 3, unter übereinstimmenden Verhältnissen, nur mit verschiedener Essigsäurekonzentration ausgeführt.

<sup>1</sup> Fast sämtliche Zahlen bilden das Mittel aus zwei unabhängigen Bestimmungen; um den Grad der Reproduzierbarkeit zu veranschaulichen, sind einzelne Parallelversuche (mit \* bezeichnet) wiedergegeben.

Tabelle 2.

$$a = \text{H}_2\text{O}_2 = 0.00986 \text{ n.}$$

$$b = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00986 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.005 \text{ n.}$$

$t$	$x$	$a-x$	$y$	$x+y$	$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$	$k_3 = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$
10	0.00130	0.00856	0.0087	0.0100	1.54	168
30	0.0031	0.00676	—	—	1.55	193
40	0.00365	0.00621	—	—	1.49	196
55.1	0.00448	0.00538	0.0055	0.00998	1.54	221
Mittel . . . . .						<b>1.53</b>

1 Im weiteren Verlaufe wird die Lösung mangels vorhandener Essigsäure alkalisch; in gleicher Weise, durch den jeweiligen Verbrauch an Jod verfolgt, ist der Fortschritt der nun eintretenden Reaktion erheblich langsamer als in saurer Lösung, wie aus den folgenden Zahlen, die sich den obigen zeitlich anschließen, erschen werden kann:

$t$	$x$	$k_2$
75	0.00500	(1.38)
105	0.00526	(1.10)
150	0.00554	(0.87)
172	0.00564	(0.79)
211	0.00576	(0.675)

Tabelle 3.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.0099\text{n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0099\text{n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.01\text{n.}$$

$t$	$x$	$a-x$	$y$	$x+y$	$k_2$	$k_3$
10	0.00132	0.00858	—	—	1.55	168
30	0.00305	0.00685	—	—	1.50	185
42	0.0038	0.0061	0.00604	0.00984	1.50	198
53	0.00433	0.00557	—	—	1.48	207
83	0.0055	0.0044	0.00423	0.00973	1.52	249
106	0.00607	0.00383	—	—	1.51	272
131	0.00652	0.00338	0.00323	0.00975	1.49	290
160	0.0070	0.0029	—	—	1.52	339
346	0.00833	0.00157	0.00160	0.00993	1.55	572
Mittel . . . . .					<b>1.51</b>	

Tabelle 3\*.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01\text{n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01\text{n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.01\text{n.}$$

$t$	$x$	$a-x$	$k_2$	$k_3$
[10	0.00113	0.00887	1.27	138]
18	0.0021	0.0079	1.48	168
24	0.0026	0.0074	1.47	170
31	0.00318	0.00682	1.50	186
39	0.0037	0.0063	1.51	195
52	0.00443	0.00557	1.53	214
63	0.0049	0.0051	1.53	225
77	0.00543	0.00457	1.54	245
97	0.00603	0.00397	1.57	276
117	0.00648	0.00352	1.57	301
Mittel . . . . .			<b>1.52</b>	

Beide Versuchsreihen verlaufen völlig identisch. Bei Gegenwart von Natriumacetat, das sich während des Reaktionsfortschrittes bildet, ist der Dissoziationsgrad der Essigsäure proportional ihrer Gesamtkonzentration; ihre Variation im Verhältnisse von 1:2 entspricht sohin — wie eine Überschlagsrechnung lehrt, — schon wenige Minuten nach Reaktionsbeginn einer  $H^+$ -Ionenvariation im gleichen Verhältnisse. Die Reaktion ist daher ersichtlicherweise in Bezug auf die  $H^+$ -Ionen (oder auch, wie wir mit gleicher Berechtigung sagen können, in Bezug auf  $CH_3CO_2H$ ) nullter Ordnung, was auch aus allen folgenden Versuchen deutlich hervorgehen wird.<sup>1</sup>

Dadurch aber erniedrigt sich unmittelbar die Ordnung der Gesamtreaktion; für bi- und trimolekularen Verlauf sind die bezüglichen Konstanten  $k_2$  und  $k_3$  in den obigen Tabellen berechnet. Man erkennt, daß, während  $k_2$  gut konstant ist,  $k_3$  einen sehr ausgesprochenen Gang aufweist, so daß schon aus den beiden vorgenannten Versuchen der bimolekulare Charakter der Reaktion ersichtlich ist; noch um vieles deutlicher wird dies aus den folgenden Versuchsreihen, bei denen bei <sup>un</sup>verändertem Wasserstoffsuperoxydgehalt (rund  $0\cdot005n$ .) die Ausgangskonzentration an Thiosulfat variiert wurde.

Bei großem Überschuß von Thiosulfat wird am Schlusse der Reaktion, nachdem etwa 75% umgesetzt sind, ein Sinken von  $k_2$  bemerkbar, wie aus Tabelle 7 und wohl auch schon aus Tabelle 6 hervorgeht. Überwiegt Thiosulfat in noch erheblicherem Grade, so tritt dieser Gang der Konstante stärker hervor, wie der Versuch in Tabelle 8 beweist.

---

<sup>1</sup> Über den katalytischen Einfluß der  $H^+$ -Ionen siehe Abschnitt V.

Tabelle 4.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0\cdot0049\text{n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0\cdot0049\text{n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0\cdot005\text{n.}$$

$t$	$x$	$a-x$	$y$	$x+y$	$k_2$	$k_3$
45	0·00122	0·00368	0·00407	0·00529	1·50	358
60	0·0015	0·0034	0·0037	0·0052	1·50	374
75	0·00173	0·00317	0·0034	0·00513	1·49	386
90	0·00197	0·00293	0·00323	0·00520	1·52	416
105	0·0021	0·0028	—	—	1·46	409
120	0·00233	0·00257	0·00277	0·0051	1·54	467
135	0·00248	0·00242	0·00265	0·00513	1·55	479
Mittel . . . . .					<b>1·51</b>	

Tabelle 4\*.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0\cdot005\text{n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0\cdot005\text{n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0\cdot005\text{n.}$$

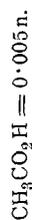
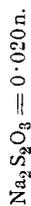
$t$	$x$	$a-x$	$y$	$x+y$	$k_2$	$k_3$
10	0·00035	0·00465	—	—	1·51	312
40	0·00122	0·00378	0·0039	0·0051	1·61	376
72	0·00180	0·00320	0·0033	0·0051	1·56	400
106	0·00227	0·00273	0·00285	0·0051	1·57	445
168	0·00280	0·00220	0·0024	0·0052	1·52	495
Mittel . . . . .					<b>1·55</b>	

Tabelle 5.

 $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.0049 \text{ n.}$  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00991 \text{ n.}$  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.005 \text{ n.}$ 

$t$	$x$	$a-x$	$b-x$	$y$	$x+y$	$k_2 = \frac{1}{0.434 t(b-a)} \lg \frac{(b-x)a}{(a-x)b}$	$k_3 = \frac{1}{(b-a)t} \lg \frac{(b-x)a}{(a-x)b} \frac{x}{b(b-x)}$
10	0.00068	0.00422	0.00923	0.00445	0.00513	1.56	165
30	0.00161	0.00329	0.0083	0.0034	0.00501	1.47	163
52	0.00240	0.00250	0.00751	—	—	1.52	180
72	0.00293	0.00197	0.00698	0.00208	0.00501	1.55	192
95	0.00335	0.00155	0.00656	0.00173	0.00508	1.55	201
124	0.00372	0.00118	0.00619	—	—	1.54	211
148	0.00398	0.00092	0.00593	0.00105	0.00503	1.56	220
173	0.00413	0.00077	0.00578	—	—	1.52	221
213	0.00438	0.00052	0.00553	0.00055	0.00493	1.56	237
Mittel . . . . .						1.54	

Tabelle 6.



$t$	$x$	$a-x$	$b-x$	$y$	$x+y$	$k_2$	$k_3$
6	0.00082	0.00398	0.0192	—	—	1.59	81.5
12	0.00143	0.00337	0.0186	0.00358	0.00501	1.53	79.6
21	0.00223	0.00257	0.0178	0.00268	0.00491	1.58	84.2
27	0.00260	0.00220	0.0174	—	—	1.56	84.5
39	0.0031	0.00170	0.0169	0.00183	0.00493	1.47	81.5
50	0.00358	0.00122	0.0164	0.00131	0.00489	1.54	87.0
67	0.00393	0.00087	0.0161	—	—	1.46	84.0
85	0.00417	0.00063	0.0158	—	—	(1.39)	81.5
141	0.00473	—	—	0.0002	0.00493	— <sup>1</sup>	—
Mittel . . . . .						<b>1.53</b>	

<sup>1</sup> Da der Umsatz hier bereits 98.5% beträgt, so ist die Berechnung der Konstante mit zu erheblichem Fehler behaftet.

Tabelle 7.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.00477 \text{ n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.050 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.005 \text{ n.}$$

$t$	$x$	$a-x$	$b-x$	$y$	$x+y$	$k_2$	$k_3$
3	0.0010	0.00377	0.049	—	—	1.57	31.7
7	0.00195	0.00282	0.048	—	—	1.53	31.3
11	0.0027	0.00207	0.0473	0.0023	0.0050	1.57	32.3
12	0.0028	0.00197	0.0472	—	—	1.52	31.4
16	0.00327	0.00150	0.0467	—	—	1.51	31.4
20	0.0036	0.00117	0.0464	0.00157	0.00517	1.47	30.8
21	0.0037	0.00107	0.0463	—	—	1.49	31.3
29	0.00402	0.00075	0.0460	0.0009	0.00492	1.34	28.3
36	0.00428	0.00049	0.0457	—	—	1.34	28.6
Mittel <sup>1</sup> . . . . .						<b>1.52</b>	

Tabelle 8.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.00477 \text{ n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.100 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.005 \text{ n.}$$

$t$	$x$	$a-x$	$b-x$	$k_2$	$k_3$
3	0.00177	0.0030	0.0982	1.56	15.7
8	0.0032	0.00157	0.0968	1.41	—
13	0.00382	0.00095	0.0962	1.27	—
20	0.00428	0.00049	0.0957	1.17	—

Durch die vorangehenden Versuche Tabelle 4 bis 8 ist der bimolekulare Verlauf der Reaktion zwischen Thiosulfat und

<sup>1</sup> Mit Ausnahme der beiden letzten Zahlen.

Wasserstoffsperoxyd in (essig)saurer Lösung sichergestellt. Während  $k_2$  nicht nur innerhalb jeder Versuchsreihe, sondern insbesondere auch in dem Konzentrationsintervalle von 0·005 bis 0·10n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sich als sehr gut konstant erweist, sinkt  $k_3$  gleichzeitig von etwa 370 auf 15.<sup>1</sup>

In welchem Umfange die Konstanz von  $k_2$ <sup>2</sup> auch bei verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen zutrifft, zeigen die folgenden Tabellen.

Tabelle 9.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0\cdot0192\text{n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0\cdot0192\text{n.}$$

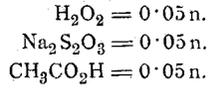
$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0\cdot02\text{n.}$$

$t$	$x$	$a-x$	$y$	$x+y$	$k$
3	0·00147	0·01773	0·01873	0·02020	1·44
7	0·00315	0·01605	0·0169	0·02005	1·46
13	0·00517	0·01403	0·01497	0·02014	1·48
18	0·00657	0·01263	0·0134	0·01997	1·51
24	0·00783	0·01137	0·01208	0·01991	1·49
31	0·00900	0·0102	0·01073	0·01973	1·48
37	0·00993	0·00927	0·0098	0·01973	1·51
45	0·01097	0·00823	0·0088	0·01977	1·54
65	0·01255	0·00665	0·0071	0·01965	1·51
Mittel . . . . .					1·49

<sup>1</sup> Die Konstanz von  $k_3$  innerhalb der Versuche Tabelle 6 und 7 ist mit eine Folge des großen Überschusses an Thiosulfat.

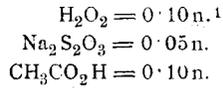
<sup>2</sup> Im folgenden bloß mit  $k$  bezeichnet.

Tabelle 10.



$t$	$x$	$a-x$	$k$
3	0.010	0.040	(1.66)
8	0.0193	0.0307	1.57
13	0.0249	0.0251	1.53
18	0.0289	0.0211	1.53
23	0.0319	0.0181	1.53
29	0.0343	0.0157	1.51
48	0.0392	0.0108	1.51
72	0.0422	0.0078	1.50
93	0.0438	0.0062	1.52
Mittel . . . . .			<b>1.52</b>

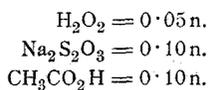
Tabelle 11.



$t$	$x$	$a-x$	$b-x$	$k$
3	0.017	0.083	0.033	1.53
6	0.0271	0.0729	0.0229	1.53
9	0.0335	0.0665	0.0165	1.55
12	0.0378	0.0622	0.0122	1.55
15	0.0411	0.0589	0.0089	1.59
20	0.0443	0.0557	0.0057	1.58
Mittel . . . . .				<b>1.55</b>

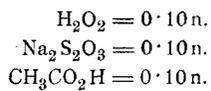
<sup>1</sup> Bei großem Überschuß an Wasserstoffsperoxyd gegenüber Thiosulfat treten Störungen ein.

Tabelle 12.



$t$	$x$	$a-x$	$b-x$	$k$
3	0.0175	0.0325	0.0825	1.59
6	0.0268	0.0232	0.0732	1.52
9	0.0332	0.0168	0.0668	1.52
12	0.0375	0.0125	0.0625	1.52
15	0.0400	0.0100	0.060	1.46
20	0.0438	0.0062	0.0562	1.51
Mittel . . . . .				<b>1.52</b>

Tabelle 13.



$t$	$x$	$a-x$	$k$	
2	0.023	0.077	1.50	
4	0.0372	0.0628	1.48	
8	0.0547	0.0453	1.51	
12	0.065	0.035	1.55	
19	0.0745	0.0255	1.54	
23	0.0777	0.0223	1.52	
29	0.0810	0.0190	1.47	
45	0.0870	0.0130	1.49	
Mittel . . . . .				<b>1.51</b>

In der folgenden Übersicht (Tabelle 14) sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 14.

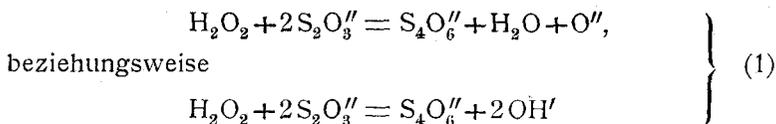
Nr. des Ver- suches	$C_{H_2O_2}$	$C_{Na_2S_2O_3}$	$C_{CH_3CO_2H}$	$k$
	in runden Zahlen			
4	0·005	0·005	0·005	1·53
5	0·005	0·010	0·005	1·54
6	0·005	0·020	0·005	1·53
7	0·005	0·050	0·005	1·52
8	0·005	0·100	0·005	1·56 <sup>1</sup>
2	0·010	0·010	0·005	1·53
3	0·010	0·010	0·010	1·52
9	0·020	0·020	0·020	1·49
10	0·050	0·050	0·050	1·52
11	0·100	0·050	0·100	1·55
12	0·050	0·100	0·100	1·52
13	0·100	0·100	0·100	1·51
			Mittel . . . . .	1·53

#### IV. Mechanismus der Reaktion $H_2O_2 + 2S_2O_3^{''} + 2H^+ = S_4O_6^{''} + 2H_2O$ .

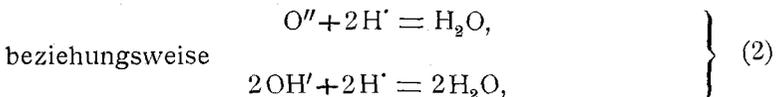
Der im Vorangehenden erbrachte Nachweis des bimolekularen Verlaufes obiger Reaktion führt zu der Frage nach ihrem Mechanismus. Von vornherein legt die Möglichkeit, die Reaktion in neutraler Lösung unter fortgesetzter Neutralisierung des entstehenden Alkali durch entsprechenden Säurezusatz in gleicher Weise zu leiten, sowie der Umstand, daß die Reaktion bezüglich der Säure von nullter Ordnung ist, den Gedanken nahe, daß die Rolle der Säure bloß sekundärer Natur sei, wodurch unmittelbar der Umsatz von einem pentamolekularen,

<sup>1</sup> Anfangswert.

wie er durch die Bruttogleichung dargestellt wird, zu einem trimolekularen sich erniedrigt, etwa nach dem Schema:

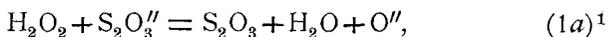


und



wobei die Wasserbildung mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich geht.

Partialreaktion (1) wird nun aber zu einer bimolekularen, wenn wir sie in die beiden Teilvorgänge zerlegen:



woran sich dann, wie vorhin, anschließt:



von denen (1a) bei seinem langsamen Fortschritte geschwindigkeitsbestimmend wird, während (1b) ebenso wie (2) mit außerordentlich großer Schnelligkeit ablaufen müßte.

Nach dieser Auffassung, die nicht die einzig mögliche<sup>2</sup> ist, mir aber die plausibelste zu sein scheint, wird das Tetrathionation  $\text{S}_4\text{O}_6''$  zu einem Komplexion, das — nach der Abegg-Bodländer'schen<sup>3</sup> Nomenklatur — als Molekularverbindung zwischen dem einzeln existenzfähigen »Einzelion«  $\text{S}_2\text{O}_3''$  und dem »Neutralteil«  $\text{S}_2\text{O}_3$  aufgefaßt werden kann. Daß sich das Gleichgewicht zwischen dem Komplexion und seinen Bestandteilen unmeßbar rasch einstellt, ist nach aller Analogie nur wahrscheinlich. Von diesem Gesichtspunkte kann die formale Zusammensetzung des Tetrathionations und seine Bildung aus

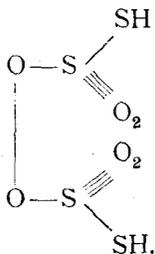
<sup>1</sup> Ich akzeptiere hier der Einfachheit halber die erste Form.

<sup>2</sup> Vergl. Anm. 1, p. 1263.

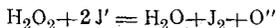
<sup>3</sup> Zeitschr. für anorg. Chemie, 20, 453 (1899).

Hyposulfition durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  etwa in Parallele gestellt werden zu der Zusammensetzung des Trijodions und seiner Bildung aus Jodion und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Auch im letzteren Falle wird bekanntlich zunächst der neutrale Bestandteil Jod — hier allerdings in zwei Stufen<sup>1</sup> — ausgeschieden, der sich dann unmeßbar rasch mit  $\text{J}'$ -Ion zu dem Aggregat  $\text{J}'_3$  vereinigt; nur ist offenbar die Dissoziation des  $\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_3''$ -Ions in seine Bestandteile ungeheuer viel schwächer als die des  $\text{J}_2 \cdot \text{J}'$ -Ions.

Spielt also in diesem formalen Sinne das Tetrathionation die Rolle eines Dihyposulfitions,<sup>2</sup> so rückt es, wie Thatcher<sup>3</sup> auf Grund seines Verhaltens bei der Hydrolyse mit Alkali und aus anderen Erscheinungen wahrscheinlich machen konnte, in konstitutivem Sinne dem Persulfation  $\text{S}_4\text{O}_8''$  näher, das sich ja gleichfalls als komplexe Verbindung zwischen dem Sulfation und dem elektrolytisch intermediär entstehenden (hypothetischen)  $\text{SO}_4$  auffassen läßt. Der praktisch vollständige Mangel an jedweder Dissoziation läßt beide Ionenarten die Funktion selbständiger »anorganischer Alkyle« übernehmen. Demnach wäre die Tetrathionsäure als »Supersäure« ein Wasserstoff-superoxydderivat der Thioschwefelsäure mit der Konstitution



<sup>1</sup> Noyes und Scott, Zeitschr. für physik. Chemie, 18, 118 (1895). — Brode, l. c. — Die direkte Ausfällung von Jod würde, analog wie oben, diesfalls zu der trimolekularen Reaktion

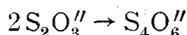


führen; daß die Reaktion nicht derart verläuft, sondern den bimolekularen Zwischenstufenweg über  $\text{JO}'$  nimmt, ist offenbar auf die außerordentliche Erschwerung zurückzuführen, mit welcher im allgemeinen polymolekulare Reaktionen vor sich gehen.

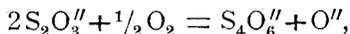
<sup>2</sup> Der gleichfalls berechnete Ausdruck »Dithiosulfation« könnte zu Mißverständnissen Anlaß geben.

<sup>3</sup> L. c.

Eine derartige Konstitution halte ich in der Tat für wahrscheinlich.<sup>1</sup> Auch die Möglichkeit elektrolytischer Oxydation des Thiosulfats zu Tetrathionat setzt die letztere Verbindung in Parallele zur Überschwefelsäure, nur mit dem Unterschiede, daß die Oxydation der Schwefelsäure und ihrer Salze bisher nur auf elektrolytischem Wege gelang.<sup>2</sup> Für Perschwefelsäure ist der Mechanismus seiner Bildung im einzelnen noch nicht festgestellt, für Tetrathionat konnte jedoch C. J. Thatcher<sup>3</sup> zeigen, daß der (scheinbar) elektrolytische Vorgang



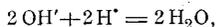
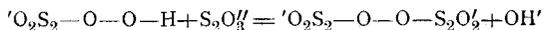
ausschließlich eine (katalytisch beschleunigte) chemische Sauerstoffreaktion ist:



<sup>1</sup> Mit der Annahme einer primären Abscheidung von elektrisch-neutralem  $\text{S}_2\text{O}_3$  steht die spezielle Wahl der Konstitutionsformel in keinem unmittelbaren Zusammenhange; unter Zugrundelegung obiger Formel würde die Zwischenreaktion (1b) eben lauten



wobei es unbenommen bleibt, sich etwa noch die unmeßbar rasch vor sich gehenden Zwischenstufen zunächst stattfindender Anlagerung und weiterhin erfolgender intramolekularer Umlagerung eingeschaltet zu denken. Formell lassen sich die kinetischen Resultate übrigens auch durch die Stufenfolge deuten:



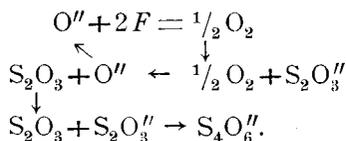
die also über ein der Caro'schen Säure analoges Wasserstoffsperoxydmonoderivat der Thioschwefelsäure führen würde, das sich außerordentlich schnell mit weiterer Thioschwefelsäure zu dem zweibasischen Biderivat (Tetrathionsäure) umsetzen müßte; doch möchte ich dies nicht für wahrscheinlich halten. Ein Vorteil dieser Auffassung bestände darin, daß sie unmittelbar verständlich machen würde, daß die Konstitution des Wasserstoffsperoxyds im Tetrathionat erhalten bleibt, doch entsteht bekanntlich dieses aus Thiosulfat auch bei Ausschluß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (z. B. durch Jod), so daß dies letztere Argument wenig Gewicht hat.

<sup>2</sup> Vergl. F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, p. 471 (1905).

<sup>3</sup> L. c.

wobei der Sauerstoff, in Form einer Sauerstoffbeladung der Anode, bei der Elektrolyse durch Entladung der  $O''$ - oder  $OH'$ -Ionen entsteht.

Die Analogie mit der rein chemischen Oxydation durch  $H_2O_2$  springt in die Augen; die Möglichkeit, daß dieser Sauerstoff im Sinne der von Haber und Grinberg<sup>1</sup> bei der Elektrolyse von Salzsäure beobachteten Erscheinungen geradezu von einer anodischen Wasserstoffsperoxydbildung herrühre, wird von Thatcher offen gelassen, ja sogar einigermaßen wahrscheinlich gehalten; dann wäre der Mechanismus der rein chemischen Thiosulfatbildung auf die elektrolytische unmittelbar zu übertragen. Aber auch wenn dies nicht zutreffen sollte, sondern es sich hiebei um Sauerstoffgas oder ein anderweitiges entsprechendes Oxydationsmittel handelte, ist es nach unseren Resultaten überaus naheliegend, daß auch in solchem Falle obiger schematischer Vorgang bimolekularer Natur ist; im Anschluß an Thatcher und unter Beibehaltung seiner Bezeichnungsweise läßt sich dann die elektrolytische Oxydation des Thiosulfats folgendermaßen darstellen:



Vom energetischen Standpunkt entspricht unsere Reaktion der Tetrathionatbildung durch  $H_2O_2$  einer Ausfällung von elektrisch-neutralem  $S_2O_3$  durch den hochgedruckten Wasserstoffsperoxydsauerstoff; im Sinne unserer Ausführungen bestimmt also auch vom kinetischen Standpunkt diese Fällungsreaktion die gemessene Geschwindigkeit. Hiebei wird die zumindest intermediäre Existenz eines derartigen Schwefeloxys vorausgesetzt; seine allfällige Existenzfähigkeit in nachweisbarer Menge ist für die Berechtigung dieser unserer Annahme von minderem Belang. Indessen ist ein Schwefeloxyd von der Formel  $S_2O_3$  in der Tat bekannt;<sup>2</sup> seine Darstellung

<sup>1</sup> Zeitschr. für anorg. Chemie, 18, 37 (1898).

<sup>2</sup> R. Weber, Pogg. Ann., 156, 531.

ist relativ einfach:<sup>1</sup> Schwefelblumen werden in auf Zimmertemperatur gekühltes, reines geschmolzenes Schwefeltrioxyd eingetragen, wobei die Verbindung in Form glänzender, blaugrüner Kriställchen ausfällt; das überschüssige Trioxyd wird abgegossen und der Rest durch Verdampfen bei Handwärme entfernt. Da Tetrathionat im Sinne unserer reaktionskinetischen Deutung als Auflösung von  $S_2O_3$  in Thiosulfat aufgefaßt werden kann, wurde versucht, durch Lösen der gewonnenen Kristalle in Thiosulfatlösung zu Tetrathionat zu gelangen. Da jedoch  $S_2O_3$  gegen Wasser außerordentlich unbeständig ist,<sup>2</sup> sich schon in feuchter Luft sofort unter Schwefelausscheidung hydrolisiert, so blieben meine Bemühungen, auf diese Art Tetrathionat darzustellen, erfolglos, offenbar weil die zersetzende Wirkung durch  $H_2O$  der allfällig lösenden Wirkung durch  $S_2O_3''$  zuvorkam. So erfreulich ein positives Ergebnis gewesen wäre, so unstichhältig wäre es natürlich, aus dem negativen Resultate derartiger beiläufiger Versuche ein Argument gegen den vorerwähnten Mechanismus abzuleiten; können doch solche »grobkörnige« Versuche nicht in Parallele gesetzt werden mit der Reaktionsfähigkeit im »statu nascendi«; auch braucht, was ausdrücklich bemerkt sei, das nach den obigen Angaben dargestellte, feste (!)  $S_2O_3$  durchaus nicht identisch zu sein mit der durch Entionisierung aus  $S_2O_3''$  entstehenden Verbindung gleicher Zusammensetzung.

### V. Katalytischer Einfluß der $H^+$ -Ionen.

Der im vorangehenden erbrachte Nachweis der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration läßt die Frage nach einem eventuellen katalytischen Einflusse der  $H^+$ -Ionen noch offen. Berechnet man nämlich, um einen Anhaltspunkt zu haben, bei sämtlichen angeführten Versuchen die zur Zeit der ersten Titration vorhandene  $H^+$ -Ionenkonzentration

---

<sup>1</sup> O. Dommer, Anorg. Chemie, I., 617.

<sup>2</sup> Hollemann, Anorg. Chemie, p. 115. —  $S_2O_3$  reagiert mit Wasser unter Bildung von Schwefel, Schwefelsäure, schwefliger und unterschwefliger Säure und Polythionsäuren.

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} * (c-x)}{x},$$

wenn  $c$  der anfängliche Essigsäuregehalt und  $x$ , wie vorhin, die dem Acetatgehalt äquivalente Thiosulfatabnahme bedeutet, so findet man dieselbe durchwegs in der Größenordnung von etwa  $0 \cdot 5—1 \cdot 10^{-4}$ ,<sup>1</sup> also wenig verschieden voneinander und noch dazu in einer Größenlage, bei welcher, zumal da bei fortgesetzter Reaktion der  $\text{H}^+$ -Ionengehalt sich noch wesentlich vermindert, eine merkbare katalytische Wirksamkeit derselben nicht wahrscheinlich ist. Diese in weiterem Umfange bei Gegenwart starker Säure zu prüfen, wird durch die Einwirkung der letzteren auf Thiosulfat und die dadurch hervorgerufenen Komplikationen erschwert. Wohl aber kann, ohne erhebliche Nebenreaktionen befürchten zu müssen, die Essigsäurekonzentration noch weiterhin vermehrt und so eine erhöhte, wenn auch während der Versuchsdauer variierende  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration geschaffen werden.

Die folgenden Tabellen 15 bis 20 geben eine Reihe von Versuchen wieder, die unter sonst gleichen Verhältnissen nur mit verändertem Essigsäurezusatz angestellt wurden. Da es sich hier weniger um ihren absoluten als um ihren relativen Verlauf handelte, wurden sie, um letzteren besonders hervortreten zu lassen, zu gleicher Zeit nebeneinander durchgeführt und für die Übereinstimmung aller Versuchsbedingungen möglichst Sorge getragen.

---

\* Berechnet aus der Hydrolyisationskonstante von Natriumacetat ( $6 \cdot 5 \cdot 10^{-10}$  bei  $25^\circ$ ; J. Shields, Zeitschr. für physik. Chemie, 12, 167 [1893]) und der Dissoziationskonstante des Wassers ( $1 \cdot 2 \cdot 10^{-14}$ ), in Übereinstimmung mit dem von Ostwald (Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 418 [1889]) ermittelten Werte. — Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß die von Shields (l. c.) durchgeführte Rechnung zur Bestimmung der Hydrolyse von Natriumacetat aus der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat um ein wenig anders zu führen ist, als dort geschehen, da in diesem Falle die Konzentration des Acetats während der Verseifung nicht abnimmt, sondern konstant bleibt. Dadurch erniedrigt sich der Mittelwert der Hydrolyisationskonstante um zirka 20%.

<sup>1</sup> Nur die Versuche 4 und 9 geben  $2 \cdot 10^{-4}$ .

Bei Versuch Tabelle 15 wurde, um die  $H^+$ -Ionenkonzentration von Anfang an herabzudrücken, von vornherein 0·02n. Natriumacetat zugesetzt.  $[H^+]_m$  bedeutet das arithmetische Mittel aus dem berechneten  $H^+$ -Ionengehalt zur Zeit der ersten und der letzten Titration.

Tabelle 15.

$$H_2O_2 = 0\cdot02n.$$

$$Na_2S_2O_3 = 0\cdot02n.$$

$$CH_3CO_2H = 0\cdot02n.$$

$$CH_3CO_2Na = 0\cdot02n.$$

$$[H^+]_m = 0\cdot9 \cdot 10^{-5}.$$

$t$	$x$	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
3	0 00163	0·01837	1·48
8	0·0037	0·0163	1·42
14	0·00578	0·01422	1·45
20	0·00737	0·01263	1·46
27	0·00877	0·01123	1·45
33	0·0099	0·0101	1·48
48	0·01163	0·00837	1·45
66	0·0132	0·0068	1·47
Mittel . . . . .			<b>1·46<sup>1</sup></b>

<sup>1</sup> Auf die geringe Abweichung vom Mittelwerte 1·53 möchte ich kein besonderes Gewicht legen.

Tabelle 16.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.02 \text{ n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.02 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.1 \text{ n.}$$

$$[\text{H}^+]_m = 5.6 \cdot 10^{-4}.$$

$t$	$x$	$a-x$	$k$
3	0.00177	0.01823	1.62
6	0.00313	0.01687	1.55
9	0.00438	0.01562	1.56
12	0.00537	0.01463	1.53
16	0.00667	0.01333	1.57
21	0.0079	0.0121	1.55
33	0.0101	0.0099	1.55
53	0.0125	0.0075	1.57
Mittel . . . . .			<b>1.56</b>

Tabelle 17.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.02 \text{ n.}$$

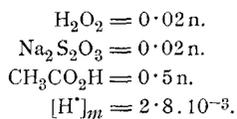
$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.02 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.2 \text{ n.}$$

$$[\text{H}^+]_m = 1.06 \cdot 10^{-3}.$$

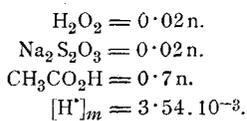
$t$	$x$	$a-x$	$k$
3	0.00188	0.01812	1.73
6	0.00318	0.01682	1.58
10	0.00487	0.01513	1.61
14	0.00613	0.01387	1.58
19	0.00753	0.01247	1.59
27	0.00923	0.01077	1.59
40	0.0113	0.0087	1.63
52	0.0124	0.0076	1.57
72	0.0139	0.0061	1.58
Mittel . . . . .			<b>1.61</b>

Tabelle 18.



<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
3	0.00185	0.01815	1.70
6	0.00337	0.01663	1.69
10	0.00507	0.01493	1.70
14	0.0064	0.0136	1.68
17	0.00737	0.01263	1.72
21	0.00842	0.01158	1.73
26	0.00943	0.01057	1.72
33	0.01063	0.00937	1.72
45	0.0121	0.0079	1.71
Mittel . . . . .			<b>1.71</b>

Tabelle 19.



<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
3	0.00205	0.01795	1.91
7	0.0041	0.0159	1.84
10	0.00547	0.01453	1.88
14	0.00687	0.01313	1.87
18	0.00803	0.01197	1.87
24	0.0095	0.0105	1.88
32	0.0109	0.0091	1.87
45	0.0126	0.0074	1.89
Mittel . . . . .			<b>1.88</b>

Tabelle 20.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.02n.$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.02n.$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 1.0n.^1$$

$$[\text{H}^+]_m = 5.1 \cdot 10^{-3}.$$

$t$	$x$	$a-x$	$k$
3	0.0021	0.0179	1.96
7	0.00422	0.01578	1.91
11	0.00602	0.01398	1.96
15	0.00737	0.01263	1.95
22	0.0092	0.0108	1.94
30	0.01075	0.00925	1.94
39	0.01203	0.00797	1.94
50	0.01313	0.00687	1.91
60	0.0140	0.0060	1.94
Mittel . . . . .			<b>1.94</b>

Tabelle 21.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01n.$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01n.$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.66n.$$

$$[\text{H}^+]_m = 4.6 \cdot 10^{-3}.$$

$t$	$x$	$a-x$	$k$
10	0.0016	0.0084	1.90
18	0.0026	0.0074	1.95
23	0.00303	0.00697	1.89
28	0.00346	0.00654	1.89
35	0.00403	0.00597	1.93
45	0.00467	0.00533	1.95
61	0.00545	0.00455	1.96
82	0.00613	0.00387	1.93
Mittel . . . . .			<b>1.92</b>

<sup>1</sup> Infolge des hohen Säuregehaltes geringe Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel.

Fig. 1 enthält die Versuche Tabelle 15 bis 20 in graphischer Darstellung. Man erkennt eine deutliche Beschleunigung mit wachsendem  $H^+$ -Ionengehalt; daß dieselbe nur eine Funktion der Säuremenge, von der Konzentration der übrigen Komponenten

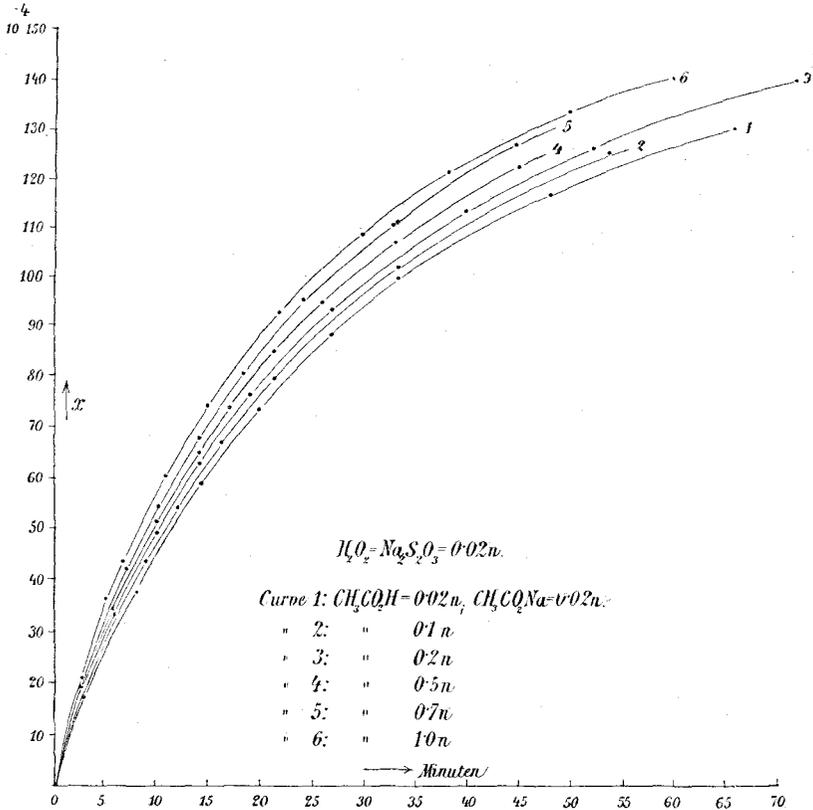


Fig. 1.

aber unabhängig ist, wird aus dem Versuch Tabelle 21 ersichtlich, der mit annähernd gleichem Mittelwerte  $[H^+]_m$  wie Versuch Tabelle 20, aber mit der halben  $H_2O_2$ - und  $Na_2S_2O_3$ -Konzentration angestellt wurde.

Die Art der Abhängigkeit der katalytischen Beschleunigung durch  $H^+$ -Ionen von der Konzentration der letzteren auf Grund der vorangehenden Bestimmungen fest-

zulegen, wäre bei der starken Veränderlichkeit derselben<sup>1</sup> innerhalb jeder Versuchsreihe mit allzu großer Willkür behaftet, doch wird man kaum fehlgehen, eine lineare Beziehung anzunehmen. Dann lautet der vollständige Ausdruck für die Geschwindigkeit des Umsatzes zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat in saurer Lösung:

$$\frac{dx}{dt} = (k + k'[\text{H}^+])([\text{H}_2\text{O}_2] - x)([\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] - x).$$

Ist die beschleunigende Wirkung an das H<sup>+</sup>-Ion geknüpft, so muß bei gleichem H<sup>+</sup>-Ionengehalt der katalytische Einfluß unabhängig von der Natur der spezifischen Säure sein. Bei Gegenwart von 0·01 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegt während des Reaktionsverlaufes die mittlere Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen etwa in derselben Größenordnung wie bei den beiden letztangeführten Versuchen; es war also auch die gleiche Geschwindigkeitskonstante zu erwarten; daß dies in der Tat zutrifft, ist aus Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 22.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0\cdot01 \text{ n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0\cdot01 \text{ n.}$$

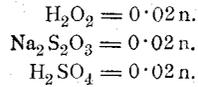
$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0\cdot01 \text{ n.}$$

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>k</i>
12	0·0018	0 0082	1·83
20	0·00273	0·00727	1·88
27	0·00346	0·00654	1·96
35	0·00397	0·00603	1·88
44	0·0047	0·0053	2·02
54	0·00513	0·00487	1·95
64	0·00553	0·00447	1·93
83	0·00617	0·00383	1·94
Mittel . . . . .			<b>1·92</b>

<sup>1</sup> Die hieraus folgende allmähliche Abnahme der Beschleunigung scheint prozentisch immerhin nicht erheblich genug, um die Konstanz von *k* innerhalb jeder Versuchsreihe wesentlich zu trüben.

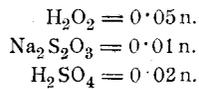
In den Versuchen Tabelle 23 und 24 wurde der Schwefelsäurezusatz auf 0·02n. gesteigert.

Tabelle 23.



$t$	$x$	$a-x$	$k$
3	0·00227	0·01773	2·14
5	0·00332	0·01668	1·99
8	0·0048	0·0152	1·98
12	0·0065	0·0135	2·01
15	0·0074	0·0126	1·95
27	0·0101	0·0099	1·90
Mittel . . . . .			<b>2·00</b>

Tabelle 24.



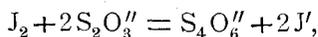
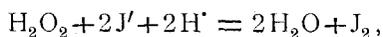
$t$	$x$	$a-x$	$b-x$	$k$
3	0·0025	0·0475	0·0075	1·96
6	0·00437	0·04563	0·00563	2·01
9	0·00593	0·04407	0·00407	2·14
14	0·0075	0·0425	0·0025	2·18
18	0·00813	0·04187	0·00187	2·08
27	0·00893	0·04107 <sup>1</sup>	0·00107	(1·88)
Mittel . . . . .				<b>2·07</b>

<sup>1</sup> Nach völligem Ablauf der Reaktion ergab sich die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration, direkt auf jodometrischem Wege bestimmt, zu 0·04n., was als Kriterium eines glatten Ganges (vergl. p. 1274) gelten kann. Die Lösung blieb bis zum Schlusse vollkommen klar.

Es sei indes bemerkt, daß in schwefelsaurer Lösung die Versuche nicht so glatt verlaufen und daher auch nicht in gleicher Weise reproduzierbar sind als in essigsaurer. Der Grund liegt teilweise in gesteigerter Zersetzung des Thiosulfats, die sich schon durch die Trübung kundgibt und sich auch durch orientierende Messungen, analog den in Tabelle 1 mitgeteilten, verfolgen läßt; Hand in Hand hiermit geht ein Mehrverbrauch an Wasserstoffsuperoxyd. Die Reaktion durch einen großen Überschuß an Peroxyd so zu beschleunigen, daß die Nebenvorgänge zeitlich verdeckt werden, ruft wieder seinerseits Unregelmäßigkeiten hervor, wie schon oben erwähnt wurde.

### VI. Katalyse durch Jodionen.<sup>1</sup>

Die Reaktionsfolge — mit vorläufiger Außerachtlassung des speziellen Mechanismus —



von denen der erstere Vorgang mit langsamer, der letztere mit außerordentlich großer Geschwindigkeit vor sich geht, macht Jodionen zu einem Katalysator für die Reaktion



Wie bereits einleitend bemerkt und von Brode<sup>2</sup> betont wurde, haben Harcourt und Esson<sup>3</sup> im Grunde genommen keinen anderen als diesen durch Jodionen katalysierten Vorgang gemessen. In Anlehnung an diese Arbeit nahm Brode an, daß die Geschwindigkeit der derartig katalysierten Reaktion ausschließlich durch den Fortschritt des Umsatzes zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{J}'$ -Ionen gegeben sei und stellte unter dieser Voraussetzung, die er durch einige Versuche stützen konnte, die Reaktion selbst in Parallele mit der von G. Bredig und

<sup>1</sup> Im Auszuge mitgeteilt auf der XIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft; Zeitschr. für Elektrochem., 13, 555 (1907).

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> L. c.

J. H. Walton<sup>1</sup> untersuchten Jodionenkatalyse des Wasserstoff-superoxyds, deren unbeschleunigte Geschwindigkeit bekanntlich in der Tat praktisch gleich Null ist und deren zeitlicher Verlauf bei Gegenwart von Jodionen durch den der oben genannten  $H_2O_2$ - $J'$ -Reaktion bedingt ist.

Nachdem ich nun aber im vorhergehenden zeigen konnte, daß entgegen den vorliegenden Literaturangaben die direkte Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat keineswegs »mit so kleiner Geschwindigkeit verläuft, daß sie vernachlässigt werden kann« (Brode), sie im Gegenteil mit ganz erheblicher, gut verfolgbarer Schnelligkeit vor sich geht, die sogar die der katalysierenden Reaktion übertrifft<sup>2</sup> — und zwar innerhalb eines weiten Umfanges glatt, ohne wesentliche Nebenerscheinungen und in sehr gutem Anschluß an die einfachen Gesetze der chemischen Kinetik — so gewann die Jodionenkatalyse unserer Reaktion erneutes Interesse durch den Umstand, daß hier die eben nicht häufige Möglichkeit vorlag, durch Auflösung in ihre Teilvorgänge die katalytische Beschleunigung einer auch ohne Katalysator relativ raschen Reaktion in aller Strenge vorauszuberechnen.

Eine derartige quantitative Berechnung, unter Zugrundelegung der einzeln gemessenen Haupt- und Nebenreaktionen, ist, wie von Ostwald,<sup>3</sup> Bredig,<sup>4</sup> Brode<sup>5</sup> u. a. mit Recht hervorgehoben wurde, der einzig stichhaltige Beweis von Katalyse über Zwischenreaktionen, deren bloß qualitativer Nachweis bekanntlich nicht bindend sein muß. Die Fälle jedoch, in denen sich eine derartige Durchrechnung bisher hat erbringen lassen, sind sehr spärlich: Die von Brode<sup>5</sup> untersuchte Molybdänsäurekatalyse der Reaktion zwischen  $H_2O_2$  und JH, die das erste Beispiel einer quantitativ auf zwei Zwischenstufen zurückgeführten Katalyse darstellt, entspricht, wie vom Verfasser selbst hervorgehoben wird, keineswegs den voll-

---

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 47, 185 (1904); Zeitschr. für Elektrochem., 9, 114 (1903).

<sup>2</sup> Vergl. p. 1279, Anm. 1.

<sup>3</sup> Zeitschr. für Elektrochem., 7, 995 (1901).

<sup>4</sup> Siehe z. B. A. S. her-Spiro, Ergebnisse der Physiologie, I, 1, p. 177ff. (1902).

<sup>5</sup> L. c.

ständigen Anforderungen, da sich die Geschwindigkeit der wesentlichen Zwischenreaktion — des Umsatzes zwischen Molybdänsäure und Jodwasserstoff — einer unabhängigen Bestimmung entzog. Auch das von W. Federlin<sup>1</sup> konstruierte Modell einer Übertragungskatalyse ( $K_2S_2O_8 + JH + H_3PO_3$ ) ist wegen der stattfindenden Jodabscheidung, dann auch aus Gründen rechnerischer Natur hier nicht eigentlich beizuzählen. Auch ist in diesem Falle die Geschwindigkeit der direkten Reaktion außerordentlich gering. Das gleiche gilt, wie bereits erwähnt, für die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds, die aber immerhin im Anschluß an die Wasserstoffsperoxyd-Jodidreaktion wohl das einzige mir bekannte Beispiel streng vorausberechenbarer Katalyse bildet. In der Jodionenkatalyse der Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsperoxyd scheint nun meines Wissens das erste Beispiel vorzuliegen für den allgemeineren Fall der theoretischen Vorausberechnung der Wirksamkeit eines Katalysators, der (praktisch) nicht auslösend, sondern eben nur beschleunigend wirkt.

Der direkten Oxydation, deren Zeitgesetz nach dem Vorhergehenden

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x)(b-x)$$

lautet, geht parallel die indirekte Oxydation, deren allein geschwindigkeitsbestimmende erste Phase<sup>2</sup>



ist. Sie wird durch  $H^+$ -Ionen beschleunigt. Die weiteren, zu Tetrathionat führenden Stufen, auf die ich teilweise im Abschnitt VII noch zurückkommen werde, gehen mit unmeßbar großer Geschwindigkeit vor sich, so daß der durch diesen Nebenweg bedingte Reaktionsfortschritt durch die Differentialgleichung

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 41, 565 (1902).

<sup>2</sup> A. A. Noyes und W. O. Scott, Zeitschr. für physik. Chemie, 18, 118, (1895); 19, 602 (1896); Brode, l. c.; vergl. auch Magnanini, Gazz. chim. ital., 21, 476 (1891).

$$\frac{dx_2}{dt} = (k_2 + k_2'[\text{H}^*])c(a-x)^1$$

gegeben ist, wenn  $a$ , wie bisher, die Anfangskonzentration an Wasserstoffsuperoxyd,  $c$  die (konstante) Konzentration an Jodionen,  $k_2$ , beziehungsweise  $k_2'$  den Geschwindigkeits-, beziehungsweise Beschleunigungskoeffizienten bedeuten. Ferner ist nach dem Superpositionsprinzip

$$x = x_1 + x_2.$$

In essigsaurer Lösung, insbesondere bei Gegenwart von Acetat, das sich durch die Reaktion selbst bildet, ist das additive Glied verschwindend klein, mithin sehr angenähert

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2c(a-x).$$

Durch Addition ergibt sich die Differentialgleichung für die Gesamtgeschwindigkeit der katalysierten Reaktion zu

$$\frac{d(x_1 + x_2)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) + k_2c(a-x);$$

durch Integration, unter Einführung der Anfangsbedingungen  $t = 0, x = 0$ , erhält man:

$$t = \frac{1}{k_2c + k_1b - k_1a} \ln \frac{(k_2c + k_1b - k_1x)a}{(a-x)(k_2c + k_1b)}$$

und, unter Zugrundelegung Brigg'scher Logarithmen:

$$x = a \frac{10^{0.434(k_2c + k_1b - k_1a)t} - 1}{10^{0.434(k_2c + k_1b - k_1a)t} - \frac{k_1a}{k_2c + k_1b}}.$$

$k_1 = 1.53$  ( $25^\circ$ );  $k_2$  fand Brode, gleichfalls bei  $25^\circ$ , an der Hand der Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und JH in essigsaurer Lösung bei Zusatz von Natriumacetat (zur Zurückdrängung der  $\text{H}^+$ -Ionen und deren katalytischer Beschleunigung) im

<sup>1</sup>  $k_2'$  beträgt im Mittel 16 (Magnanini, Noyes und Scott, Brode, Bray).

Mittel zu 0·60, zu welcher Zahl auch ich bei Wiederholung der Brode'schen Versuche gelangte. Die Konstante zeigt einerseits einen Gang, andererseits wird sie notwendig zu niedrig erhalten, da die Bildung von  $J_3^-$ -Ionen die  $J^-$ -Ionenkonzentration zu groß erscheinen läßt.<sup>1</sup>

Bei weitem ungetrübter tritt uns bekanntlich die (doppelte) Konstante in der Jodionenkatalyse des Wasserstoff-superoxyds entgegen, für die Bredig und Walton bei derselben Temperatur im Mittel aus sehr gut stimmenden Ver-

<sup>1</sup> Die von Jakowkin (Zeitschr. für physik. Chemie, 20, 19 [1896]) ermittelte Konstante für das Gleichgewicht zwischen Jod,  $J^-$ - und  $J_3^-$ -Ionen läßt diesen Komplikationen einigermaßen Rechnung tragen. Ist  $x$  die zur Zeit  $t$  vorhandene Äquivalent-Konzentration an Gesamtjod,  $\xi$  die Konzentration an gebundenem Jod,  $a$  die ursprüngliche  $J^-$ - $\left(= \frac{H_2O_2}{2}\right)$  Konzentration, dann ist:

$$\frac{(a-x-\xi)\left(\frac{x}{2}-\xi\right)}{\xi} = K = 0\cdot001386. \quad (1)$$

Die Differentialgleichung für den Fortschritt der Reaktion  $H_2O_2 + J^- = JO + H_2O$  lautet dann:

$$\frac{dx}{dt} = k_2'(a-x)(a-x-\xi); \quad (2)$$

die Integration von (2) unter Substitution von  $\xi$  aus (1) wird kompliziert; einfacher ist es, für  $\xi$  eine Interpolationsformel zu verwenden, die sich den aus den fallweisen Titrationsergebnissen ( $x$ ) nach (1) erhaltenen Werten möglichst anschließt. Für eine von Brode mitgeteilte Zahlenreihe (Zeitschr. für physik. Chemie, 37, 264, Tab. k) ist im folgenden diese Rechnung durchgeführt. In Rubrik 4 der nachstehenden Tabelle findet sich die Konstante, wie sie sich ohne Rücksichtnahme auf die  $J_3^-$ -Bildung ergibt; Rubrik 5 enthält  $\xi$ , berechnet aus (1), in Rubrik 6 ist  $\xi$  berechnet aus der empirischen Interpolationsformel

$$\xi = 0\cdot00004 + 0\cdot39x; \quad (3)$$

die Integration von (2) unter Substitution von (3) ergibt sehr angenähert:

$$k_2' = \frac{1}{t \cdot 0\cdot434 \cdot 0\cdot39a} \lg \frac{a-x}{a-1\cdot39x},$$

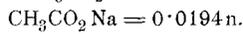
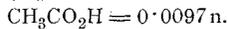
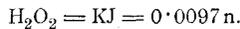
suchen  $1 \cdot 33 = 2 \cdot 0 \cdot 665$  fanden. Wir legen daher auch den folgenden Berechnungen den wahrscheinlichsten Wert

$$k_2 = 0 \cdot 66 \text{ (25}^\circ\text{)}$$

zu Grunde.<sup>1</sup>

In welchem Umfange Versuch ( $x_{\text{gef.}}$ ) und Theorie ( $x_{\text{ber.}}$ ) stimmen, ist aus den folgenden Tabellen zu ersehen. Unter  $x_{\text{unkat.}}$  ist der Fortschritt der unkatalysierten Reaktion berechnet. Gemäß der relativen Größe von  $k_1$  und  $k_2$  wird die Beschleunigung gegenüber den Reaktionen ohne Jodid ( $k_2 = 0$ ) einerseits und ohne Thiosulfat bei konstant gehaltenem Jodid<sup>2</sup> andererseits dann besonders deutlich, wenn  $c$  (KJ) etwa gleich  $2b$  ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ist (Tabelle 25 und 26).

welche Konstante in Rubrik 7 verzeichnet ist. Man erkennt, daß sie gegenüber  $k_2$  sowohl ihren Gang vermindert, als auch sich dem wahren Werte nähert.

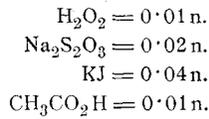


1	2	3	4	5	6	7
$t$	$x$	$a-x$	$k_2$	$\xi \cdot 10^3$ nach Formel(1)	$\xi \cdot 10^3$ nach Formel(3)	$k'_2$
12	0·00060	0·0091	0·565	0·27	0·274	(0·577)
24	0·001196	0·008504	0·605	0·51	0·51	0·620
40	0·001844	0·007856	0·605	0·77	0·76	0·640
55	0·002314	0·007386	0·585	0·94	0·94	0·628
75	0·002832	0·006868	0·568	1·15	1·14	0·620
95	0·003274	0·006426	0·553	1·28	1·31	0·615

<sup>1</sup> Da  $k_2 < k_1$ , so liegt hier ein Beispiel vor, daß die katalysierende Reaktion in ihrer ersten Phase, also auch in ihrer Summe, langsamer verläuft als die unkatalysierte. Der entgegengesetzte Fall ist wohl der bei weitem häufigere, nicht aber der einzig mögliche, was in Bezug auf manche Literaturangaben hier besonders angemerkt sei. Analog dem elektrischen Widerstande kann auch eine noch so langsam verlaufende »Parallelschaltung« beschleunigend wirken.

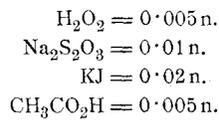
<sup>2</sup> Dies entspräche der bisherigen irrigen Voraussetzung, daß  $k_1 = 0$ . Die betreffenden Werte sind, da sie auf unrichtiger Annahme beruhen, in die Tabellen selbstverständlich nicht aufgenommen.

Tabelle 25.



$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$x_{\text{unkat.}}$
5	0.0025	0.00241	0.00137
11	0.00435	0.00442	0.00268
15	0.0053	0.00543	0.00341
20	0.00633	0.00642	0.00417
26	0.00712	0.00728	0.00496
31	0.0077	0.00784	0.0055
37	0.0081	0.00835	0.00602

Tabelle 26.

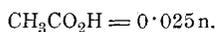
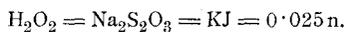


$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$x_{\text{unkat.}}$
11	0.00128	0.00130	0.000746
18	0.00183	0.00192	0.00138
28	0.00252	0.00260	0.00162
40	0.00313	0.00320	0.00208
49	0.00348	0.00354	0.00239
67	0.00390	0.00402	0.00286

Ist  $a = b = c$  (Tabelle 27), so wird:

$$x = a \frac{10^{0.434 k_2 a t} - 1}{10^{0.434 k_2 a t} - \frac{k_1}{k_1 + k_2}} = a \frac{10^{0.2865 a t} - 1}{10^{0.2865 a t} - 0.70}.$$

Tabelle 27.



$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$x_{\text{unkat.}}$
3	0.0040	0.00362	0.00257
5	0.00583	0.00557	0.00402
8	0.00817	0.0080	0.00585
13	0.0112	0.0111	0.00832
19	0.0138	0.0138	0.0105
24	0.0154	0.0154	0.0120
29	0.0165	0.0167	0.01315
38	0.01835	0.01855	0.0148
56	0.0203	0.0209	0.0170

Die Abhängigkeit der Beschleunigung von der Thiosulfatkonzentration gibt Tabelle 28 *a)* und *b)* wieder. Zur Kennzeichnung des glatten Verlaufes der Reaktion auch bei Gegenwart von Jodionen wurde hier die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ( $y$ ) gleichfalls bestimmt.

Tabelle 28.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.005 \text{ n.}$$

$$\text{KJ} = 0.005 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.005 \text{ n.}$$

$$a) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.005 \text{ n.}$$

$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$y$	$x+y$	$x_{\text{unkat.}}$
21	0.00098	0.00096	—	—	0.00069
61	0.00222	0.00213	0.0028	0.00502	0.00159
82	0.00258	0.00254	0.0024	0.00498	0.00193
116	0.00307	0.00304	0.0019	0.00497	0.00234
182	0.00368	0.00366	0.00128	0.00496	0.00291

$$b) \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01 \text{ n.}$$

$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$x_{\text{unkat.}}$
3	0.00032	0.000268	0.000222
7	0.00061	0.00060	0.000496
22	0.00163	0.00158	0.00134
46	0.00271	0.00264	0.00229
93	0.00367	0.00375	0.00337
100	0.00380	0.00386	0.00349
180	0.00447	0.00455	0.00427

Die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x)(b-x) + k_2c(a-x) \\ &= k_1 \left[ (b-x) + \frac{k_2}{k_1}c \right] (a-x), \end{aligned}$$

die der für die Molybdänsäurekatalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -JH-Reaktion formal analog ist, läßt, wie bei dieser, bei Zusatz des Katalysators Asymmetrie der in Bezug auf beide Komponenten symmetrischen unbeschleunigten Reaktion voraussehen, indem der Katalysator eine scheinbare Vergrößerung der Thiosulfat-

konzentration bewirkt. Demgemäß ruft bei Vertauschung der Konzentrationen von Peroxyd und Thiosulfat, wodurch die unkatalysierte Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst wird (vergl. Tabelle 11 und 12), die gleiche Katalysatormenge sehr verschiedene Beschleunigungen hervor, wie aus Tabelle 29 hervorgeht.

Bei diesem und dem folgenden Versuche ist die Reaktionsgeschwindigkeit bereits eine so große, daß eine geringe Temperatursteigerung im Reaktionsgefäß ( $25.7$  bis  $26^\circ$ ) trotz der Wirksamkeit des Thermostaten nicht zu vermeiden war. Aus diesem Grunde, dann auch wegen der in stark essigsaurer Lösung nicht mehr zu vernachlässigenden katalytischen Beschleunigung, welche die  $H^+$ -Ionen auf beide parallele Vorgänge ausüben, stimmen in Tabelle 29 und 30 die theoretischen Werte mit den erhaltenen nicht ganz so befriedigend überein, als dies sonst der Fall ist. Die Abweichung liegt durchwegs in der erwarteten Richtung. Die Beschleunigung durch  $H^+$ -Ionen wird sich aus bekannten Gründen namentlich zu Beginn des Prozesses geltend machen, wo in der Tat die Unterschiede am größten sind.

Weiterhin zeigen denn auch die in den beiden Tabellen angegebenen Differenzen  $\Delta_{gef.}$  und  $\Delta_{ber.}$  durchaus gute Übereinstimmung.

Es liegt also hier ein sehr durchsichtiges Beispiel vor zu der bereits im bejahenden Sinne<sup>1</sup> beantworteten Frage, ob das Zeitgesetz einer chemischen Reaktion durch Zusatz eines Katalysators geändert werden kann. In unserem Falle läßt der Katalysator die Ordnung in Bezug auf Wasserstoffsuperoxyd unverändert, vermindert aber jene in Bezug auf Thiosulfat, das von kleinerer als erster Ordnung erscheint.

Diese präponderierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds kommt auch in dem folgenden Versuche Tabelle 30 zum Ausdruck, bei welchem nach Vertauschung der  $H_2O_2$ - und  $Na_2S_2O_3$ -Konzentrationen die vierfache Katalysatormenge eine nicht viel größere Beschleunigung hervorruft als die einfache.

<sup>1</sup> Siehe Bredig, Ergebnisse der Physiologie, herausgegeben von Asher-Spiro, I, 1, p. 175 (1902); Brode, l. c.

Tabelle 29.

KJ = 0·1 n.

CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H = 0·1 n.

t	a				b				x <sub>kant.</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0·05 n.; Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0·10 n.				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0·10 n.; Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0·05 n.				
	x <sub>gef.</sub>	Δ <sub>gef.</sub>	x <sub>ber.</sub>	Δ <sub>ber.</sub>	x <sub>gef.</sub>	Δ <sub>gef.</sub>	x <sub>ber.</sub>	Δ <sub>ber.</sub>	
1	.	.	.	.	0·0139	.	0·0129	.	0·00685
2	0·0185	.	0·01685	.	0·0238	0·0099	0·0227	0·0098	0·0124
3	.	.	.	.	0·0316	0·0078	0·0304	0·0077	0·0170
4	0·0288	0·0103	0·0271	0·01025	0·0384	0·0068	0·0367	0·0063	0·0209
6	0·0355	0·0067	0·0338	0·0067	0·0481	0·0097	0·0462	0·0095	0·0269
8	0·0398	0·0043	0·0383	0·0045	.	.	.	.	0·0314
10	0·042	0·0022	0·0415	0·0032	.	.	.	.	0·0349
12	0·0446	0·0026	0·0437	0·0022	.	.	.	.	0·0375

Tabelle 30.

 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \equiv 0 \cdot 10\text{n.}$ 

t	a				b				xunkat.
	$\text{H}_2\text{O}_2 \equiv 0 \cdot 05\text{n.}; \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \equiv 0 \cdot 10\text{n.}; \text{KJ} \equiv 0 \cdot 20\text{n.}$				$\text{H}_2\text{O}_2 \equiv 0 \cdot 10\text{n.}; \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \equiv 0 \cdot 05\text{n.}; \text{KJ} \equiv 0 \cdot 05\text{n.}$				
	xgef.	$\Delta_{\text{gef.}}$	xber.	$\Delta_{\text{ber.}}$	xgef.	$\Delta_{\text{gef.}}$	xber.	$\Delta_{\text{ber.}}$	
1	0·0136	.	0·0120	.	0·0106	.	0·00963	.	0·00685
2	0·0216	0·0080	0·0207	0·0087	0·0183	0·0077	0·0173	0·0077	0·0124
3	0·0286	0·0070	0·0271	0·0064	.	.	.	.	0·0170
4	.	.	.	.	0·0298	0·0115	0·0286	0·0113	0·0290
5	0·0366	0·0080	0·0357	0·0086	.	.	.	.	0·0241
6	.	.	.	.	0·0380	0·0082	0·0365	0·0079	0·0269
7	0·0418	0·0052	0·0409	0 0052	.	.	.	.	0·0293
8	.	.	.	.	0·0440	0·0060	0·0423	0·0058	0·0314

Bei letzterem Versuche (Tabelle 30, *b*), bei dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegenüber  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  im Überschusse zugegen war, wurde die Zeit bis zum Eintritte der durch etwas Stärkelösung sichtbar gemachten Jodausscheidung beobachtet. Nach 11 Minuten 20 Sekunden war eben Blaufärbung eingetreten, während sich theoretisch 11 Minuten 36 Sekunden berechnet. Ohne Gegenwart von Jodionen wären zu gleicher Zeit nur 73·4% des vorhandenen Thiosulfats umgesetzt worden. Wäre die Geschwindigkeit der direkten Oxydation zu vernachlässigen, so hätte Blaufärbung erst nach 21 Minuten auftreten können.

Die beiden folgenden Versuchsserien, Tabelle 31 *a—c* und Tabelle 32 *a—h*, sind je unter gleichen Verhältnissen, nur mit wechselnder Jodidkonzentration angestellt.

Tabelle 31.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.05 \text{ n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.05 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.05 \text{ n.}$$

<i>t</i>	<i>a</i>		<i>b</i>		<i>c</i>		0.00 <i>x</i> unkat.
	KJ = 0.01 n.		0.05 n.		0.10 n.		
	<i>x</i> gef.	<i>x</i> ber.	<i>x</i> gef.	<i>x</i> ber.	<i>x</i> gef.	<i>x</i> ber.	
2	0.0070	0.0071	0.0096	0.00925	0.0126	0.0117	0.00664
4	0.0122	0.0125	.	.	0.0201	0.0198	0.01125
5	.	.	0.0192	0.0187	.	.	0.0138
6	.	.	.	.	0.0260	0.0257	0.0157
8	0.0194	0.0202	0.0254	0.0250	0.0306	0.0301	0.0190
10	.	.	.	.	0.0346	0.0334	0.0217
12	0.0246	0.0253	0.0315	0.0309	.	.	0.0240
13	.	.	.	.	0.0385	0.0373	0.0249
15	.	.	0.0348	0.0340	.	.	0.0268
16	0.0288	0.0291	.	.	.	.	0.0275
18	.	.	.	.	0.0426	0.0416	0.0290
19	.	.	0.0379	0.0372	.	.	0.0296
21	0.0324	0.0325	.	.	.	.	0.0308
25	0.0343	0.0346	.	.	0.0455	0.0450	0.0329
26	.	.	0.0417	0.0410	.	.	0.0332
32	.	.	0.0437	0.0431	.	.	0.0355
35	0.0377	0.0382	.	.	.	.	0.0364
38	.	.	0.0450	0.0447	.	.	0.0372
45	0.0402	0.0405	.	.	.	.	0.0388

Tabelle

 $H_2O_2 = 0.01 n.$ ;  $Na_2S_2O_3 = 0.01 n.$ ;

<i>t</i>	<i>a</i>		<i>b</i>		<i>c</i>		<i>d</i>	
	KJ = 0.005 n.		0.02 n.		0.04 n.		0.06 n.	
	<i>x</i> <sub>gef.</sub>	<i>x</i> <sub>ber.</sub>						
1	.	.	.	.	.	.	.	.
2	.	.	.	.	.	.	.	.
3	.	.	.	.	.	.	.	.
4	.	.	.	.	.	.	.	.
5	.	.	0.00112	0.00128	0.00192	0.00182	0.00237	0.00233
6	.	.	.	.	.	.	.	.
7	.	.	.	.	.	.	.	.
8	.	.	.	.	.	.	.	.
9	.	.	.	.	.	.	0.00377	0.00373
10	0.00157	0.00159	0.00220	0.00233	0.00338	0.00323	.	.
13	.	.	.	.	.	.	0.00487	0.00482
15	.	.	0.00310	0.00321	0.00453	0.00434	.	.
17	.	.	.	.	.	.	0.00572	0.00570
20	0.00280	0.00276	.	.	0.00543	0.00524	.	.
21	.	.	0.00407	0.00407	.	.	0.00642	0.00645
25	.	.	.	.	.	.	.	.
26	.	.	.	.	0.00633	0.00610	0.00708	0.00715
27	.	.	0.00487	0.00481	.	.	.	.
30	0.00370	0.00370	.	.	.	.	.	.
31	.	.	.	.	.	.	0.00762	0.0077
32	.	.	.	.	0.00697	0.00677	.	.
37	.	.	0.00587	0.00576	.	.	.	.
39	.	.	.	.	.	.	0.00828	0.00837
41	.	.	.	.	0.00770	0.00756	.	.
45	0.00475	0.00473	.	.	.	.	.	.
48	.	.	0.00660	0.00656	.	.	.	.
50	.	.	.	.	0.00830	0.00814	.	.
60	.	.	0.00737	0.00725	.	.	.	.
63	0.00563	0.00565	.	.	.	.	.	.
76	.	.	0.00797	0.00790	.	.	.	.
78	0.00620	0.00622	.	.	.	.	.	.



Die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion steht durchwegs im besten Einklang mit der theoretisch berechneten; in den beiden letzten Versuchen *g* und *h*, in welchen sich bereits innerhalb 3 Minuten die Hälfte des möglichen Umsatzes vollzogen hatte, verlief der Prozeß nachweislich nicht streng isotherm.

Die nachfolgende Tabelle 33 enthält die für die verschiedenen Jodidkonzentrationen (Kol. 1) erforderlichen Zeiten (Kol. 2) gleichen (50prozentigen) Umsatzes, wie sich dieselben aus der graphischen Darstellung (Fig. 2) der Versuche Tabelle 32 ergeben.

Tabelle 33.

1	2	3	4	5	6
[KJ]	<i>t</i> Minuten	$\frac{1}{t} \cdot 10^4$	$\frac{1}{t} \cdot 10^4$ [KJ]	$\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0}\right) \cdot 10^4$	$\frac{\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0}\right)}{[KJ]} \cdot 10$
0	65·5	153	∞	0	
0·005	49·5	203	40·6	50	10·0
0·020	28·5	352	17·6	199	9·95
0·040	17·5	573	14·3	420	10·5
0·060	13·7	732	12·2	579	9·65
0·100	8·9	1125	11·2	972	9·72
0·200	4·75	2110	10·55	1957	9·78
0·300	3·15	3180	10·6	3027	10·09
0·400	2·3	4360	10·9	4207	10·51

Findet durch den Katalysator eine Veränderung in der Form der Reaktionsgleichung nicht statt, so sind bekanntlich die reziproken Zeiten gleichen Umsatzes proportional den bezüglichen Geschwindigkeitskonstanten, die Differenzen dieser reziproken Zeiten für die katalysierte und nicht katalysierte Reaktion also proportional den Beschleunigungen, als deren Maß sie gelten können.<sup>1</sup> Wiewohl die genannte Voraussetzung

<sup>1</sup> Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 134 (1888).

in unserem Falle nicht erfüllt ist, so sind doch die entsprechenden Rechnungen in Tabelle 33 durchgeführt. Aus Kol. 4 sowie aus Fig. 3 erkennt man, daß die in der dritten Kolonne verzeichneten reziproken Zeiten gleichen Umsatzes den Jodidkonzentrationen zunächst durchaus nicht proportional sind, daß

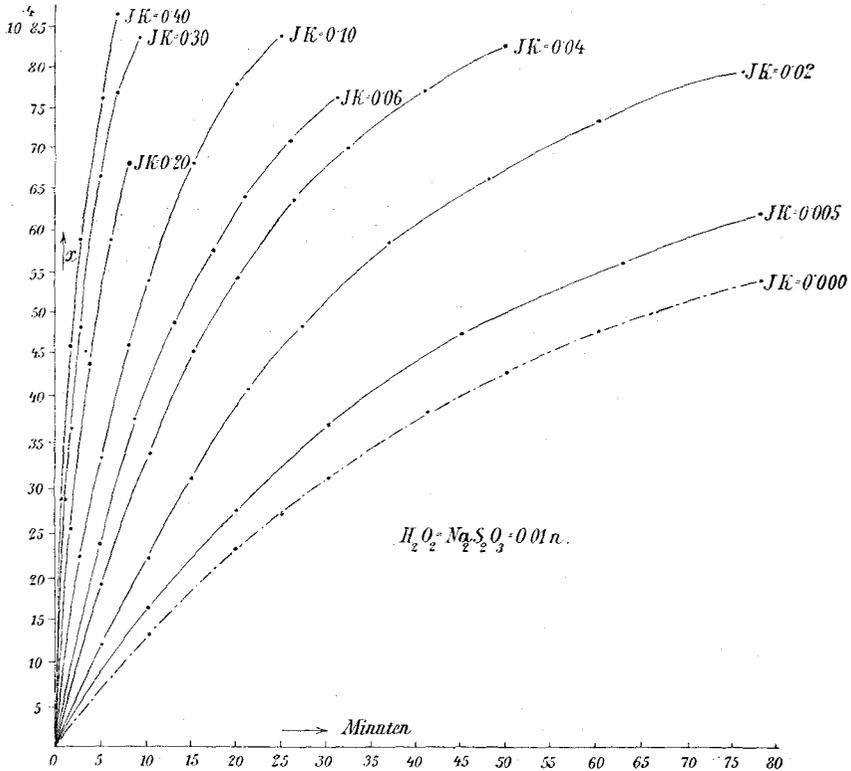


Fig. 2.

sie sich aber bei höherem Jodidgehalte (von etwa 0.1 n. angefangen) der Proportionalität nähern. In diesem Gebiete ist mit anderen Worten in unserer Differentialgleichung (p. 1282) die Konzentration  $b$  und daher um so mehr auch  $b-x$  gegenüber dem additiven Glied  $\frac{k_2}{k_1} c = 0.431 c$  in erster Annäherung zu vernachlässigen; dann geht dieselbe über in die für Reaktionen erster Ordnung gültige Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c(a-x),$$

deren Integral bekanntlich:

$$k_2 c = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

lautet. Die entsprechenden Kurven in Fig. 2 fügen sich, wie man sich leicht überzeugen kann, dieser vereinfachten Gleichung sehr nahe an.

In diesem Bereiche, also bei in Bezug auf Thiosulfat stark überschüssigem Jodid haben sowohl Harcourt und Esson<sup>1</sup> als offenbar auch Brode<sup>2</sup> ihre Messungen ausgeführt, und hier mußten sie selbstverständlich zu einer (sehr angenäherten) Unabhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Thiosulfatkonzentration gelangen.

Vom Standpunkte der allgemeinen Theorie der Katalysatoren ist die hier vorliegende Möglichkeit, auch den absteigenden

<sup>1</sup> So waren die Ausgangskonzentrationen z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.00032 \text{ n.}$ ,  $\text{KJ} = 0.00365 \text{ n.}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (portionenweise eingetragen) je  $0.0000153 \text{ n.}$  Die Thiosulfatkonzentration würde daher (in essigsaurer Lösung) bloß ein Prozent des additiven Gliedes

$$\frac{k_2}{k_1} [\text{KJ}] = 0.00158$$

betragen, die Geschwindigkeit der direkten Reaktion also völlig innerhalb der Versuchsfehler fallen. Ähnlich und mit teilweise noch viel größerem Überschuss an Jodid sind auch die anderen Versuche angestellt. Die Verfasser arbeiteten in stark schwefelsaurer Lösung, in der, wie wir gesehen haben, beide Konstanten eine — rechnerisch nicht wohl feststellbare — Erhöhung erfahren.

<sup>2</sup> Spezielle Versuchszahlen werden nicht mitgeteilt; es wurde »nicht allzu verdünnte« Jodkaliumlösung mit einer bestimmten Anzahl Kubikzentimeter »sehr verdünnter« Thiosulfatlösung vermischt. Daß aber zweifellos Jodid in großem Überschusse vorhanden war, folgt einfach aus der Tatsache, daß, wie Brode mitteilt, bei zwei gleichartigen Versuchen mit und ohne Thiosulfatzusatz in gleichen Zeiten gleicher Umsatz erfolgte. Da im ersten Fall eine mono-, im zweiten Fall eine bimolekulare Reaktion vorliegt, so entsprechen gleichen Umsätzen nur dann gleiche Zeiten, wenn Jodid in so reichlichem Überschusse zugegen ist, daß eine Variation seiner Konzentration trotz Jodausscheidung praktisch nicht stattfindet.

Ast der Kurve (Fig. 3) bequem verfolgen zu können, nicht ohne Interesse; die Größenordnung des Verhältnisses  $\frac{k_2}{k_1}$  liegt hier eben ganz ausnahmsweise günstig; bei den meisten Zwischenreaktionskatalysen analoger Art ist  $k_2$  so sehr viel größer als  $k_1$ , daß das Produkt  $\frac{k_2}{k_1} c$  schon bei außerordentlich kleinen  $c$  den Ausschlag gibt und dann im ganzen experimentell zugäng-

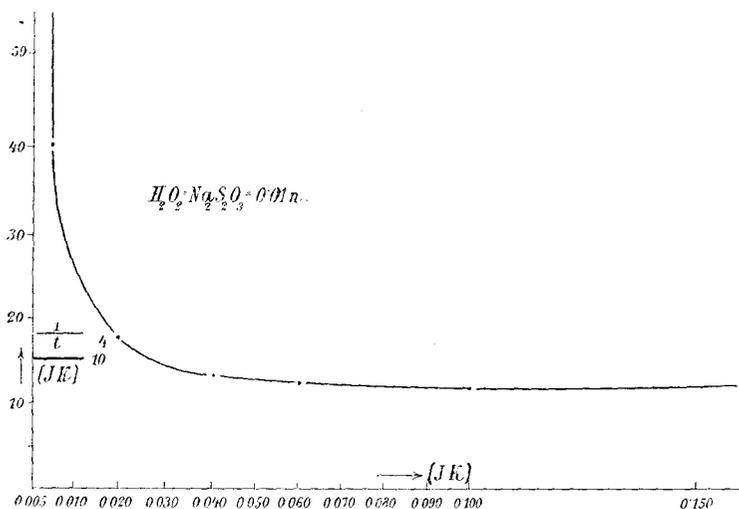


Fig. 3.

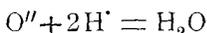
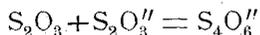
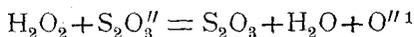
lichen Bereiche zwischen Katalysatormenge und Geschwindigkeitskonstante Proportionalität herrschen kann.

In der fünften Kolumne obiger Tabelle 33 sind die vorstehend definierten »Beschleunigungen« berechnet  $\left(\frac{1}{t_0} 10^4 = 153\right)$ , die sich — aus rechnerischen Gründen<sup>1</sup> — dem Jodidgehalte nahe proportional ergeben.

<sup>1</sup> Die funktionelle Beziehung zwischen den »Beschleunigungen« und dem Jodidgehalt ist, wie man aus den bezüglichen Formeln leicht ersehen kann, ziemlich kompliziert, doch schließt sich die Kurve in dem betreffenden Konzentrationsintervall einer Geraden nahe an. Eine tiefere Bedeutung scheint dieser »Proportionalität« nicht zuzukommen.

### VII. Verläuft die Jodionenkatalyse der $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion über intermediär ausgeschiedenes Jod?

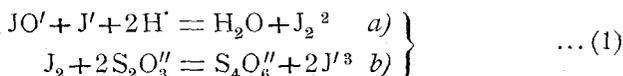
Nach dem Vorhergehenden läßt der Mechanismus der katalysierten Reaktion, soweit er bisher festgestellt ist, sich in seiner Gänze durch das folgende Schema ausdrücken:



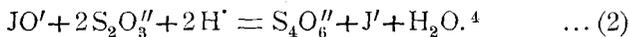
Hiezu parallel:



Hierauf:



beziehungsweise:

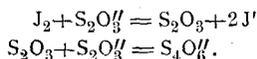


Die Frage, ob der Reaktionsweg in seinen letzten Stadien über (1) oder (2) oder über beide Reaktionen gleichzeitig führt, ob also die Zwischenstufe Jod passiert wird oder aber die Oxydation mit Umgehung des Jods direkt von

<sup>1</sup> Beziehungsweise  $2\text{OH}'$ . — Die Beschleunigung der Reaktion durch  $\text{H}^+$ -Ionen kann kinetisch durch eine unabhängige, parallel verlaufende Reaktion, an der  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ - und  $\text{H}^+$ -Ionen beteiligt sind, erklärt werden. Ähnlich deutet W. Bray (l. c.) den katalytischen Einfluß der  $\text{H}^+$ -Ionen auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{J}'$ -Reaktion.

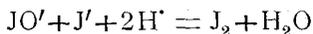
<sup>2</sup> Der Mechanismus dieser sehr schnell verlaufenden Reaktion ist noch nicht bekannt; er läßt sich auf Umwegen feststellen (vergl. p. 1297, Anm. 1), wie ich demnächst auf Grund einer gesonderten Untersuchung, die bereits in Angriff genommen ist, berichten werde.

<sup>3</sup> Man dürfte nicht fehlgehen, hier nach Analogie den Mechanismus anzunehmen:



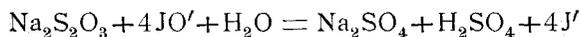
<sup>4</sup> Auch hier ist man geneigt, einen der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{S}_2\text{O}_3''$ -Reaktion entsprechenden Mechanismus zu vermuten.

Hypoiodit aus erfolgt, scheint zunächst bei der außerordentlichen Geschwindigkeit der sich abspielenden Vorgänge einer unmittelbaren experimentellen Entscheidung nicht zugänglich. Der Vermutung Brode's,<sup>1</sup> daß die Annahme intermediär entstehenden freien Jods nicht nötig sei, da das zunächst gebildete Hypoiodit vielleicht direkt in saurer Lösung ebenso auf Thiosulfat wirkt wie freies Jod, setzte in jüngster Zeit Bray<sup>2</sup> den Einwand entgegen, daß eine derartige Annahme in Widerspruch stehe zu dem Resultate von Foerster und Gyr,<sup>3</sup> wonach Thiosulfat durch Hypoiodit wahrscheinlich zu Sulfat oxydiert wird; da nun aber die Katalyse glatt zu Tetrathionat führt, so schließt Bray, daß es zur tatsächlichen Jodabscheidung kommen müsse, indem offenbar die Reaktion



unverhältnismäßig viel rascher verlaufe als jene zwischen Hypoiodit und Thiosulfat.

Dieser Einwand ist indes nicht zwingend. Denn wohl konnten Foerster und Gyr zeigen, daß in einer mit Kaliumbicarbonatlösung versetzten alkalischen Jodlösung Thiosulfat mit Hypoiodit wahrscheinlich nach der Gleichung



reagiert, doch bleibt damit die Frage, wie sich das gegenseitige Geschwindigkeitsverhältnis der möglichen Reaktionen bei zunehmender H'-Ionenkonzentration verschiebt, in welcher Weise also Thiosulfat mit Hypoiodition in saurer Lösung reagieren würde, noch offen. Dies aber sind gerade die Verhältnisse, wie sie im Falle unserer Katalyse vorliegen.

Auf direktem Wege ist diese Frage in ihrer allgemeinen Form aus genannten Gründen zunächst kaum zu beantworten. Wohl aber läßt sich auf indirektem Wege über die Eintrittsmöglichkeit und den Verlauf der Reaktion (2) sichere Auskunft

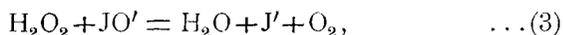
<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> L. c.

gewinnen, sofern man das Hypojodit (in saurer Lösung) der Einwirkung von Thiosulfat unter Bedingungen aussetzt, bei denen intermediäre Jodausscheidung ausgeschlossen erscheint. Führt dann auch unter solchen Verhältnissen Oxydation des Thiosulfats durch  $JO'$ -Ion glatt zu Tetrathionat, so ist hiermit das Bestehen von Reaktion (2) erwiesen.

Derartige Bedingungen lassen sich nun für intermediär gebildetes Hypojodit, wie solches durch Einwirkung von  $H_2O_2$  auf  $J'$ -Ionen entsteht, durch den folgenden Kunstgriff schaffen. Bekanntlich konkurriert<sup>1</sup> in diesem Fall um das  $JO'$ -Ion neben der Reaktion (1), eventuell (2), stets auch zu einigem Betrage die Reaktion



und zwar, da wohl die Geschwindigkeit von (1 a), vielleicht auch von (2), nicht aber die von (3) eine Funktion der  $H'$ -Ionen ist, in um so erheblicherem Maße, eine je geringere  $H'$ -Ionenkonzentration vorliegt. Den Schluß, daß in äußerst schwach saurer, fast neutraler Lösung beide Reaktionen nebeneinander verlaufen müßten, hat schon Brode gezogen. Die Oxydation von Thiosulfat verbraucht indessen  $H'$ -Ionen und daher ist in unserem Falle Gegenwart von Säure, und zwar, soll die Lösung nicht alkalisch werden, in dem Peroxyd zumindest äquivalentem Betrage unbedingt erforderlich. Ist nun aber die Theorie von der Identität der ersten Stufe bei der Wasserstoffsperoxydkatalyse mit Jodionen einerseits und bei der Reaktion der Jodausscheidung aus Jodwasserstoff durch Wasserstoffsperoxyd andererseits richtig, so muß es gelingen, durch entsprechenden Zusatz von Acetat zu einer essigsäuren Lösung von  $H_2O_2$  und KJ infolge der dadurch bewirkten Zurückdrängung der  $H'$ -Ionen die Jodausscheidung gänzlich zu unterbinden und an deren Stelle ausschließlich Sauerstoffentwicklung zu erzielen. Es muß weiterhin eine derartige Jodionenkatalyse in saurer Lösung bei Gegenwart

---

<sup>1</sup> Die Konkurrenz mit der Jodatbildung kann aus bekannten Gründen unberücksichtigt bleiben.

des betreffenden Neutralsalzes quantitativ genau denselben Gesetzen folgen, wie sie für neutrale Lösung von Bredig und Walton ermittelt wurden. Trifft dies zu, so war aus dem Verhalten einer derartigen Lösung bei Zusatz von Thiosulfat Aufschluß über den Bestand der Reaktion (2) zu erwarten.

Daß in der Tat durch Gegenwart von essigsauerm Natron das Reaktionsbild völlig zu Gunsten der Sauerstoffentwicklung verschoben wird, zeigen die Versuche Tabelle 34, die nach einer größeren Reihe von Vorversuchen<sup>1</sup> mit den zur Schaffung der gewünschten Bedingungen als günstig erkannten Konzentrationsverhältnissen angestellt wurden.  $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$  bedeutet die jeweilige Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration, bestimmt nach der jodometrischen Methode, die hier bei Abwesenheit von Tetrathionat frei von Fehlerquellen ist.

Die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration berechnet sich für den ersten der nachstehenden Versuche (a) zu

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \cdot 0 \cdot 01}{0 \cdot 66 \cdot 0 \cdot 59^*} = 4 \cdot 6 \cdot 10^{-7},$$

für den zweiten (b) zu  $9 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$ ; die Jodausscheidung erlangt in beiden Fällen einen kaum nennenswerten Betrag, der sich, entsprechend dem höheren  $\text{H}^+$ -Ionengehalte, bei dem zweiten Versuch etwas höher als bei dem ersten stellt.

---

<sup>1</sup> Im folgenden sind nur jene Versuche aufgenommen, die zur Beantwortung der die Überschrift dieses Kapitels bildenden Frage geeignet und erforderlich sind. Eine genauere Untersuchung über die Abhängigkeit der Jod- und Sauerstoffentwicklung von den einzelnen in Betracht kommenden Faktoren ist bereits in Angriff genommen und läßt unter anderem einen Einblick in den speziellen Mechanismus der Reaktion (1a) erhoffen. Darüber soll demnächst berichtet werden.

\* Der Dissoziationsgrad von  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  wurde nach den Kohlrausch-Holborn'schen Tabellen interpoliert.

Tabelle 34.

Jodionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Acetat.<sup>1</sup>

$$a = \text{H}_2\text{O}_2 = 0.01 \text{ n.}$$

$$\text{KJ} = 0.005 \text{ n.}$$

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = 0.66 \text{ n.}$				
$t$	Jod	$x_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$a - x_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$0.434 k$
$a) \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.01 \text{ n.}$				
16	$< 0.00003^2$	0.0011	0.0089	0.00316
22	>	0.0014	0.0086	0.00298
36	>	0.00223	0.00777	0.00304
41	>	0.00243	0.00757	0.00296
55	>	0.00307	0.00693	0.00290
70	>	0.00372	0.00628	0.00289
86	>	0.0044	0.0056	0.00293
105	>	0.0050	0.0050	0.00287
120	>	0.0054	0.0046	0.00281
150	>	0.0062	0.0038	0.00280
281	>	0.0083	0.0017	0.00274
Mittel . . . .				<b>0.00292</b>
				$k = 0.00672$

<sup>1</sup> Die sehr erhebliche, auch einem größeren Auditorium leicht kenntliche Verschiedenheit im Verlaufe der Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und KJ in essigsaurer Lösung mit und ohne Zusatz von Natriumacetat (bei Gegenwart von etwas Stärke intensive und rasch zunehmende Bläuung einerseits, Entwicklung von Sauerstoffgas, das auf irgend eine Weise gesammelt werden kann, andererseits) macht diesen Versuch als Vorlesungsversuch zur Demonstration der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytische Dissoziation schwacher Säuren gut geeignet. — Auch der Mechanismus dieser (Zwischenreaktions-)Katalyse läßt sich hübsch demonstrieren: Zusatz von Thiosulfat unterbricht die Sauerstoffentwicklung; siehe p. 1304.

<sup>2</sup> Bei Stärkezusatz nur äußerst schwache Blaufärbung.

CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na = 0·66 n.					0·00	
t	Jod	x <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	a-x <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	0·434 k	t	Jod
b) CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H = 0·02 n.						
10	0·0001	0·00033	0·00967	.	10	0·00033
20	>	0·00097	0·00903	0·00297	20	0·00057
35	>	0·00187	0·00813	0·00302	36	0·00090
45	>	0·00237	0·00763	0·00295	55	0·0013
55	>	0·00297	0·00703	0·00307	75	0·00163
70	>	0·00358	0·00642	0·00297	101	0·0020
100	>	0·00465	0·00535	0·00286	121	0·00223
135	>	0·0056	0·0044	0·00273	135	0·0023
Mittel . . . . .				<b>0·00294</b>		
				k =	0·00677	

Es liegt also hier so gut wie reine Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vor, deren kinetischer Verlauf der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

entsprechen muß. Hieraus ergibt sich

$$0\cdot434k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (\text{bei } a)$$

beziehungsweise, um dem geringfügigen Verbrauch an Wasserstoffsuperoxyd durch Jodausscheidung Rechnung zu tragen:

$$0\cdot434k = \frac{1}{t-t_1} \lg \frac{a-x_1}{a-x}, \quad (\text{bei } b)$$

wo  $t_1$  und  $x_1$  sich auf die erste Ablesung beziehen. Nach Bredig und Walton ist die Geschwindigkeitskonstante proportional der Konzentration der katalysierenden Jodionen.

Wir finden:

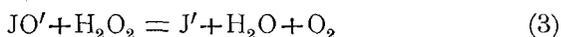
$$\frac{k}{[\text{KJ}]} = \frac{0.00672^1}{0.00497} = 1.35, \quad (a)$$

beziehungsweise

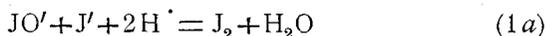
$$= \frac{0.00677}{0.00486^2} = 1.39, \quad (b)$$

während Walton diesen Wert zwischen 1.35 und 1.29, im Mittel zu 1.33 fand. Diese vorzügliche Übereinstimmung ist gleichzeitig eine neuerliche scharfe Bestätigung dafür, daß der äußerlich ganz verschiedene Verlauf zwischen den beiden Reaktionen der Jodwasserstoffzersetzung und der Sauerstoffentwicklung (vergl. auch den in den beiden letzten Spalten obiger Tabelle wiedergegebenen Parallelversuch ohne Acetat) in der Tat bloß auf die Verschiedenheit der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration in beiden Fällen zurückzuführen ist.

Aus Tabelle 34 folgt, daß unter den dort bestehenden Verhältnissen die Geschwindigkeit von



bei weitem jene von



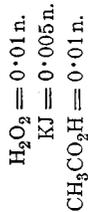
überwiegt. Hierin kann Zusatz von Thiosulfat in absehbarer Weise eine wesentliche Änderung nicht hervorrufen.<sup>3</sup> Versuche Tabelle 35 und 36 sind unter Verhältnissen, die den der letztgenannten Versuche völlig analog sind, aber in Gegenwart wechselnder Mengen Thiosulfat angestellt. Die Versuche Tabelle 35 unterscheiden sich von jenen Tabelle 36 in dem Gehalt an Essigsäure.

<sup>1</sup> Im letzten Stadium des Reaktionsverlaufes weist die Konstante bei unseren Versuchen wohl einen geringfügigen Gang auf.

<sup>2</sup> Unter Berücksichtigung der J<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionenbildung.

<sup>3</sup> Diese könnte höchstens darin bestehen, daß es bei Gegenwart von Thiosulfat selbst auch zu spurenweiser Jodausscheidung nicht kommen kann.

Tabelle 35.



Ohne $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = 0.66 \text{ n.}$									
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.005 \text{ n.}$			$0.010 \text{ n.}$			$0.015 \text{ n.}$			
$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$t$	$x_{\text{ber.}}$
18	0.00152	0.00155	0.001595	10	0.0015	0.00158	10	0.00217	0.00218		
28	0.00213	0.0022	0.00225	20	0.00273	0.00276	20	0.00360	0.0037		
38	0.00280	0.00283	0.00278	30	0.00367	0.00369	30	0.0047	0.00483		
50	0.00335	0.00347	0.00330	40	0.00442	0.00442	40	0.00547	0.00568		
60	0.00376	0.0039	0.00367	60	0.00543	0.00551	52	0.00622	0.00647		
80	0.00432	0.00443	0.00426	85	0.00617	0.00646	63	0.00663	0.00705		
				100	0.0065	0.00688	73	0.0070	0.00746		
				121	0.00677	0.00734	83	0.0072	0.0078		
				150	0.00707	0.00785	103	0.0075	0.00834		

Tabelle 36.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01 \text{ n.}$$

$$\text{KJ} = 0.005 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = 0.02 \text{ n.}$$

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}_2 = 0.66 \text{ n.}$					
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.010 \text{ n.}$			$0.015 \text{ n.}$		
$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$	$t$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
10	0.0016	0.00158	10	0.0021	0.00218
20	0.00283	0.00276	20	0.0036	0.00370
30	0.0038	0.00369	40	0.00558	0.00568
50	0.0051	0.00502	50	0.0062	0.00636
63	0.00573	0.00564	63	0.00683	0.00705
85	0.00648	0.00646	73	0.00723	0.00746
115	0.00710	0.00722	85	0.00757	0.00786
135	0.0075	0.00768	105	0.00793	0.00839
150	0.0078	0.00783	125	0.00815	0.00877
175	0.00803	0.00814	150	0.00863	0.0091

Unter  $x_{\text{ber.}}$  finden sich, wie auch stets im folgenden, die nach unserer nun schon wiederholt benutzten Formel:

$$x = a \frac{10^{0.434(k_2c+k_1b-k_1a)t} - 1}{10^{0.434(k_2c+k_1b-k_1a)t} - \frac{k_1a}{k_2c+k_1b}}$$

für die Jodionenkatalyse der Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  gültigen theoretischen Werte ohne Rücksicht auf die Gegenwart von Natriumacetat berechnet; für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.005 \text{ n.}$  wurden dieselben überdies auch bei Ausschluß von Acetat experimentell bestimmt (Tab. 35, 2. Kolumne). Die Übereinstimmung zwischen dem so berechneten und dem gefundenen Reaktionsfortschritt ist — mit teilweiser Ausnahme etwa des noch zu diskutierenden letzten Drittels des möglichen Reaktionsumfanges — eine auffallende. Zusatz von Natriumacetat ist also auf den — sonst grund-

verschiedenen — Verlauf der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodionen ohne allen Einfluß, sobald Thiosulfat zugegen ist.

Von allen um die Ionen  $JO'$  konkurrierenden Reaktionen kann aber in diesem Falle bloß Reaktion (2), nämlich:



stattfinden. Reaktion (3) (Entwicklung von Sauerstoff) würde bei alleiniger Beschlagnahme der  $JO'$ -Ionen im Vergleich mit der nichtkatalysierten Reaktion geradezu eine stark verzögerte, jedenfalls aber — bei nur teilweiser Inanspruchnahme der Hypojoditionen — eine verzögert beschleunigte Oxydation zu Tetrathionat hervorrufen, die mit der Gültigkeit obiger Formel unverträglich wäre; auch kann man sich leicht von der Abwesenheit der Sauerstoffentwicklung überzeugen.

Ausschluß von (3) bedingt aber a fortiori Ausschluß der nach dem Vorhergehenden ungleich langsameren Reaktion (1) (intermediäre Jodbildung). Daß des weiteren die von Foerster und Gyr unter anderen Verhältnissen festgestellte Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat, bei der im Vergleiche zu (2) äquivalente Mengen Hypojodit bloß den achten Teil an Thiosulfat beanspruchen würden, hier nicht stattfinden kann, folgt bündig aus der Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen, qualitativ überdies auch durch die Prüfung auf Schwefelsäure.

Hiemit ist nun aber der Beweis für das Bestehen und den quantitativen Verlauf obiger Reaktion (2) geliefert, die mit Umgehung intermediär ausgeschiedenen Jods unter der direkten Einwirkung von Hypojodit auf Thiosulfat zu Tetrathionat führt, und zwar mit »unmeßbar« großer Geschwindigkeit, die jene der Sauerstoffentbindung aus Hypojodit und Wasserstoffsuperoxyd noch übertrifft.

Ferner beantwortet sich hiedurch die eingangs gestellte Frage nach dem Mechanismus der Jodionenkatalyse in diesem ihrem letzten Stadium dahin, daß von den beiden dort angegebenen Möglichkeiten unter den hier obwaltenden Umständen, wo die Reihenfolge der Geschwindigkeiten  $(2) > (3) > (1)$  ist, praktisch bloß Reaktion (2), also keine intermediäre

Jodbildung stattfindet. Für den allgemeineren Fall, bei Abwesenheit von Acetat, wo Geschwindigkeit (1)  $>$  (3), läßt sich Eindeutiges über die Stellung von (2) gegenüber (1) nicht aussagen, so daß dann auch allenfalls eine Umkehrung des Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen (1) und (2) nicht unmöglich erschiene. Jedenfalls aber liegt zunächst aller Grund vor, auch bei der normalen Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat in Gegenwart von Jodionen in saurer Lösung zumindest eine Parallelschaltung von (1) und (2) vorauszusetzen und auf diese Weise der Reaktion (2) einen Spielraum einzuräumen, der wohl noch nicht umgrenzt werden kann, der aber vielleicht so erheblich ist, daß es auch unter diesen Verhältnissen zu einer intermediären Jodausscheidung überhaupt gar nicht kommt.

Durch die vorerwähnten Versuche ist schließlich der, soweit ich sehe, einwandfreie Beweis erbracht, daß die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds in der Tat eine Zwischenreaktionskatalyse ist. Walton gelangte zu der Annahme des Hypojodits als Zwischenprodukt auf Grund

1. der Anwesenheit von Jod und Alkali in der Lösung und der damit gegebenen Notwendigkeit von Hypojoditbildung und
2. der experimentell gefundenen kinetischen Gesetze der Reaktion, die dann späterhin eine bestätigende Erweiterung durch Brode erfuhren. Dazu gesellt sich nun noch
3. der direkte Nachweis des Zwischenproduktes durch dessen oxydierende Wirkung auf Thiosulfat.

Unabhängig von diesem Ergebnisse, das aus sämtlichen angeführten Versuchen klar zu Tage tritt, bedürfen diese jedoch noch in einem Punkte der näheren Diskussion. Wir hatten schon vorhin bemerkt, daß die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Zahlen, die zunächst als sehr befriedigende bezeichnet werden muß, sich im späteren Reaktionsverlaufe merklich verschlechtert, indem die Abnahme von Thiosulfat, von etwa 60prozentigem Umsatz angefangen, langsamer erfolgt, als theoretisch zu erwarten steht. Es lag nahe, dieses Verhalten mit dem durch die Reaktion bedingten

Verbrauch an Essigsäure und die hiemit proportionale Abnahme an  $H^+$ -Ionen in Zusammenhang zu bringen. Berechnet man, in welchem Stadium der Versuche der Tabelle 35 der Neutralitätspunkt ( $[H^+] = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-7}$ ) erreicht wird, so findet man, daß dies nach etwa 75prozentigem Umsatze an  $H_2O_2$  der Fall sein müßte. In der Tat zeigte der erste Versuch Tabelle 35, bei dem wegen mangelnden Hyposulfits nur ein 50prozentiger Umsatz möglich war, die erwähnte Diskrepanz nicht. Daß aber mit beginnender Alkalität eine Verlangsamung des Reaktionsfortschrittes, gemessen an der Abnahme des Thiosulfats, verknüpft ist, ist sehr erklärlich, wenn wir bedenken, daß in alkalischer Lösung nicht nur die katalysierende Reaktion zwischen  $H_2O_2$ - und  $J^-$ -Ionen (Walton<sup>1</sup>) eine Verzögerung erfährt, sondern daß gleichzeitig eine Reihe neuer, d. h. nur in alkalischer Lösung meßbar schnell verlaufender Reaktionen eintritt, von denen nach früherem sichergestellt sind die Oxydation des Tetrathionats (siehe p. 1245) und — andersartig als in saurer Lösung verlaufend — die des Thiosulfats (siehe p. 1242) durch Wasserstoffsuperoxyd und die des Thiosulfats (nach Foerster und Gyr) und des Tetrathionats (siehe p. 1244) durch Hypojodit. Auch könnte durch die Änderung der  $H^+$ -Ionenkonzentration eine Verschiebung in dem Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktionen (2) und (3) eintreten.

Diese letztere Möglichkeit erscheint eliminiert durch Berücksichtigung der Versuchsreihe Tabelle 36, die mit überschüssiger und — wie der Vergleich mit der ersten Reaktionshälfte von Versuch 35 lehrt — für den ungestörten Reaktionsgang prinzipiell hinreichender Essigsäurekonzentration angestellt wurde, dennoch aber, speziell bei überschüssigem Thiosulfat, gegen Ende ein zwar weniger starkes, aber immerhin noch deutliches Zurückbleiben aufwies. Hienach mußte diese Erscheinung außer durch den verminderten  $H^+$ -Ionengehalt auch noch durch das sich bildende Reaktionsprodukt Tetrathionat bedingt, mithin also durch die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Tetrathionat verursacht sein, die, in alkalischer Lösung bekanntlich

---

<sup>1</sup> L. c. p. 206.

sehr schnell vor sich gehend (vergl. p. 1245), bereits etwas oberhalb des Neutralitätspunktes, noch in außerordentlich schwach saurer Lösung, erhebliche Geschwindigkeit zu erreichen scheint. War dies der Fall, so mußte sich dieselbe Störung auch bei Ausschluß von Jodionen, bei der direkten Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Acetat, durch eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstante bekunden. Die folgenden Versuche Tabelle 37 bestätigten diesen Schluß.<sup>1</sup>

In vollem Einklange mit Tabelle 35 und 36 ergibt sich auch aus Tabelle 37, *a* und *b*, eine allmähliche Verlangsamung des Reaktionsfortschrittes zwischen Peroxyd und Thiosulfat in mit genügend Natriumacetat versetzter, schwach essigsaurer Lösung, die mithin, wie wir schon oben schließen konnten, nicht an die Gegenwart von Jodionen geknüpft ist, sondern sehr wahrscheinlicherweise auf eine direkte Oxydation von Tetrathionat durch Wasserstoffsuperoxyd und auf den dadurch bedingten Verbrauch des letzteren zurückzuführen ist.<sup>2</sup> In stärker saurer Lösung findet diese Reaktion, wie bereits betont, so gut wie nicht statt. Demgemäß zeigt *k* bei den Versuchen *c* und *d* wieder gute Konstanz und schließt sich im Mittel den im Abschnitt III erhaltenen Resultaten befriedigend an.

Daß die genannte Nebenreaktion durch weitere Verminderung der H<sup>+</sup>-Ionen, wie diese durch größeren Acetatzusatz erreicht wird, an Umfang gewinnt, mag aus den beiden Parallelversuchen Tabelle 38 ersehen werden, von denen der erstere durch seine Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Verlaufe überdies zeigt, daß Natriumacetat eine spezifische Neutralsalzwirkung auf die beiden sich super-

---

<sup>1</sup> Übrigens scheint auch die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration von teilweisem Einflusse zu sein.

<sup>2</sup> Aus der Tatsache, daß die Verzögerung, was wir ja gleichfalls schon aus den Versuchen Tabelle 36 wahrnehmen konnten, unter den obwaltenden Verhältnissen noch bei 0·02 n. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, wenn auch in beschränkterem Maße, vorhanden ist, können wir den Schluß ziehen, daß bei einer H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration von etwa 6·10<sup>-7</sup> die Einwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Tetrathionat noch merklich ist.

ponierenden Parallelvorgänge auch in großen Konzentrationen nicht oder nur in geringfügigem Grad ausübt.<sup>1</sup>

Tabelle 37.

$$a = \text{H}_2\text{O}_2 = 0.01 \text{ n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = 0.66 \text{ n.}$$

a CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H = 0.01 n.				b 0.02 n.			
t	x	a-x	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$	t	x	a-x	k
15	0.00177	0.00823	1.43	15	0.00183	0.00817	1.49
25	0.00275	0.00725	1.52	30	0.00323	0.00677	1.59
36	0.0036	0.0064	1.56	51	0.0045	0.0055	1.60
46	0.0040	0.0060	1.45	98	0.00607	0.00393	1.58
60	0.00463	0.00537	1.43	120	0.0064	0.0036	1.48
81	0.00517	0.00483	1.32	140	0.00673	0.00327	1.47
90	0.00543	0.00457	1.32	160	0.0068	0.0032	1.33
105	0.00573	0.00427	1.28	170	0.0070	0.0030	1.37
120	0.00603	0.00397	1.26				
135	0.00610	0.00390	1.16				

c CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H = 0.05 n.				d 0.10 n.			
t	x	a-x	k	t	x	a-x	k
21	0.0024	0.0076	1.51	28	0.00292	0.00708	1.47
42	0.00387	0.00613	1.50	43	0.00397	0.00603	1.53
56	0.0047	0.0053	1.58	57	0.00463	0.00537	1.51
73	0.00538	0.00462	1.59	76	0.00543	0.00457	1.56
101	0.0061	0.0039	1.55	103	0.0062	0.0038	1.58
154	0.00713	0.00287	1.61	132	0.00677	0.00323	1.58
228	0.00787	0.00213	1.62	157	0.00713	0.00287	1.58
Mittel . . . .			1.56	Mittel . . . .			1.54

<sup>1</sup> Auch auf die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds ist nach Walton der Einfluß von Neutralsalzen im allgemeinen gering.

Tabelle 38.

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01 \text{ n.}$$

$$\text{KJ} = 0.005 \text{ n.}$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.015 \text{ n.}$$

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = 1.66 \text{ n.}$$

<i>t</i>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H		<i>x</i> <sub>ber.</sub>
	0.06 n.	0.01 n.	
	Anfängliche H <sup>+</sup> -Ionenkonzentration		
	15 · 10 <sup>-7</sup>	2.5 · 10 <sup>-7</sup>	
	<i>x</i> <sub>gef.</sub>	<i>x</i> <sub>gef.</sub>	
16	0.00303	—	0.00315
20	0.00358	0.0032	0.00370
30	0.00463	0.0042	0.00483
40	0.00553	0.00487	0.00568
50	0.00627	0.00525	0.00636
63	0.00688	0.00558	0.00705
73	0.0072	—	0.00746
85	0.00767	0.00617	0.00786
105	0.0082	0.00642	0.00839
125	—	0.00657	0.00877

### VIII. Reaktionsverlauf bei Gegenwart von Molybdänsäure.

Nach den vorangehenden Darlegungen ist die in Rede stehende Katalyse auf die quantitative Superposition zweier unabhängiger, parallel verlaufender Reaktionen zurückzuführen. Die Durchsichtigkeit ihres Mechanismus ließ es wünschenswert erscheinen, durch Zusatz eines zweiten Katalysators, dessen Wirkungsweise im einzelnen gleichfalls verfolgbar wäre, einen Fall theoretischer Vorausberechenbarkeit einer katalytischen Beschleunigung bei Gegenwart zweier Katalysatoren zu realisieren. Von diesem Gesichtspunkte schien Molybdänsäure als geeigneter Katalysator, dessen beschleunigende Wirkung auf die eine Teilreaktion ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{JH}$ , in schwefelsaurer

Lösung) bekanntlich von Brode<sup>1</sup> festgestellt worden war und dessen Verhalten in essigsaurer Lösung von mir ermittelt wurde.<sup>2</sup> Auf die zweite Teilreaktion ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) übt indessen überraschenderweise Molybdänsäure schon in Konzentrationen von der Größenordnung  $10^{-6}$  eine so tiefgreifende Veränderung aus, daß von einer einfachen Superposition überhaupt nicht gesprochen werden kann, vielmehr dieser Katalysator der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat einen völlig anderen Verlauf gibt. Dieser kann dahin präzisiert werden, daß in Gegenwart von Molybdänsäure ein sehr rascher Verbrauch an  $\text{H}_2\text{O}_2$  eintritt, nicht aber auf Kosten des Thiosulfats, das wegen alsbald mangelnden Superoxyds nur zu einem Bruchteile oxydiert wird, auch nicht, soweit ich bisher aus einigen wenigen Handversuchen schließen kann, unter Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes. Denkbar wäre es immerhin, daß der Superoxydsauerstoff zur Oxydation des sich zunächst bildenden Tetrathionats verwendet würde, indem Molybdänsäure diese oder eine ähnliche Oxydation stark beschleunigen würde. Jedenfalls erweist sich Molybdänsäure in unserem Falle zur exakten Untersuchung des Verhaltens zweier gleichzeitig anwesender Katalysatoren zunächst durchaus nicht geeignet und deshalb wurde vorläufig von einer weiteren Untersuchung in dieser Richtung Abstand genommen. Das Studium dieser höchst auffallenden Erscheinung, als deren Beleg die beiden folgenden Tabellen hier wiedergegeben seien, soll indessen unabhängig von der beregten Frage in Angriff genommen werden.

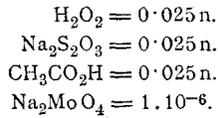
$x$  bedeutet die Menge verschwundenen Thiosulfats,  $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$  die des verbrauchten Wasserstoffsuperoxyds.

---

<sup>1</sup> L. c.

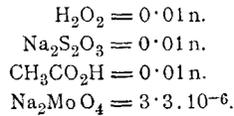
<sup>2</sup> In essigsaurer Lösung wirkt Molybdänsäure auf die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und JH wohl weniger stark katalysierend als, ceteris paribus, in schwefelsaurer Lösung, doch ist die Beschleunigung noch immer erheblich. Zahlenmäßige Angaben können an dieser Stelle unterbleiben.

Tabelle 39.



$t$	$x$	$a-x$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
14	0.0085	0.0165	1.47
19	0.0101	0.0149	1.43
24	0.0115	0.0135	1.42
30	0.0128	0.0122	1.40
38	0.0141	0.0109	1.36
48	0.0153	0.0097	1.31
63	0.0166	0.0084	1.25
87	0.0178	0.0072	1.14

Tabelle 40.

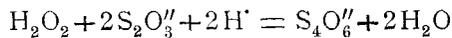


$t$	$x$	$x_{\text{H}_2\text{O}_2}$
1	0.00013	0.00033
5	0.0010	0.0038
11	0.0020	0.0094
17	0.00207	0.0097
61	0.00207	0.0097

### IX. Zusammenfassung der Resultate.

Die hauptsächlichen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich etwa, wie folgt, zusammenfassen:

1. Die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thio-sulfat in saurer Lösung, die der Bruttogleichung



entspricht, verläuft bimolekular nach der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k ([\text{H}_2\text{O}_2] - x) ([\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] - x);$$

$k$  wurde für 25° C. im Mittel aus einer großen Zahl von Versuchen zu  $1 \cdot 53$  bestimmt.

2.  $\text{H}^+$ -Ionen wirken auf die Reaktion beschleunigend.

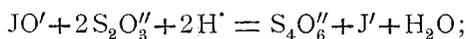
3. Der auf Grund dieser kinetischen Resultate nächstliegende Reaktionsmechanismus führt über intermediäre Ausfällung von elektrisch-neutralem  $\text{S}_2\text{O}_3$ , welcher Vorgang geschwindigkeitsbestimmend wird.

4. Zusatz von Jodionen schafft dem Umsatz einen neuen Reaktionsweg und wirkt dadurch katalytisch. Die durch diese typische Zwischenreaktionskatalyse hervorgerufene Beschleunigung läßt sich auf Grund des Koexistenzprinzipes aus den einzeln verfolgbaren Teilreaktionen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten rechnerisch ermitteln, so daß hier wohl der erste Fall der Vorausberechnung der katalytischen Beschleunigung einer auch ohne Katalysator meßbar rasch vor sich gehenden Reaktion vorliegt.

5. Die über dieselbe maßgebende Zwischenreaktion verlaufende Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ( $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) tritt, wie theoretisch vorauszusehen, bei Gegenwart genügender Menge Acetat auch in essigsaurer Lösung ein, infolge der hiedurch hervorgerufenen Verminderung der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration, und zwar in völligem Einklange mit dem von Bredig und Walton ermittelten Verlaufe in neutraler Lösung.

6. Die Jodionenkatalyse der Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion wird durch die sub 5 genannten Versuchsbedingungen nicht beeinflusst. Hiedurch ist bewiesen:

a) daß Thiosulfat durch Hypojodit direkt mit sehr großer Geschwindigkeit zu Tetrathionat oxydiert werden kann, nach der Bruttogleichung:



b) daß die Jodionenkatalyse der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat nicht notwendig ausschließlich

über intermediär ausgeschiedenes Jod verläuft, daß vielmehr Fälle realisierbar sind, in denen die Reaktion, unter vollkommener Übergehung des Zwischenproduktes Jod, direkt nach der eben angeführten Gleichung zu Tetrathionat führt;

c) daß die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds in der Tat eine Zwischenreaktionskatalyse darstellt, deren maßgebende erste Stufe durch deren Reaktion mit Thiosulfat unmittelbar nachgewiesen werden kann.

7. Molybdänsäure wirkt schon in äußerst geringen Konzentrationen auf die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat tiefgreifend verändernd.

---