

Katalytische Studien. VI.

Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung. II

von

E. Abel.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

In der vorangehenden Arbeit wurde gezeigt, daß in der Cu^{++} -Ionenkatalyse der H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion ein Fall der Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung aufgefunden wurde; behufs Ermittlung der Dynamik dieser Inaktivierung war die Kenntnis der kinetischen Gesetze der Cu^{++} -Ionenkatalyse bei einer Temperatur erforderlich, bei der eine zeitliche Abschwächung der katalytischen Wirksamkeit noch nicht merkbar wird; denn das »Absterben« des Katalysators bei höherer Temperatur sollte durch fallweises, plötzliches Abschrecken auf eine niedrigere, unschädliche Temperatur und durch Messung der jeweils noch vorhandenen katalytischen Kraft verfolgt werden.

Bei 25° erleidet, wie ich mich überzeugete, der Katalysator praktisch noch keine Veränderung; diese Temperatur erscheint in Zusammenhang mit meinen sonstigen Befunden, die sich alle auf 25° beziehen, für den beabsichtigten Zweck besonders geeignet, und sie wurde denn auch als bequeme Vergleichsbasis zur exakten Beurteilung des augenblicklichen Standes der erzielten Inaktivierung in der Folge beibehalten.

Somit war zunächst der Verlauf der Katalyse bei 25° näher zu untersuchen, und die diesbezüglichen Ergebnisse bilden den Inhalt der vorliegenden Studie.

Bezüglich der Untersuchungsmethode sei auf das in den früheren Arbeiten Gesagte verwiesen. Die katalysierenden Cu⁺⁺-Ionen wurden stets in Form Kahlbaum'schen, reinsten, krystallisierten Kupfervitriols (»zur Analyse, kleine Krystalle«) hinzugefügt; die Konzentrationsangaben beziehen sich auf Grammole CuSO₄ pro Liter.

1. Im Hinblick auf anderweitige Erfahrungen¹ war zunächst das stöchiometrische Verhältnis zwischen H₂O₂ und Na₂S₂O₃ bei Gegenwart von Cu⁺⁺-Ionen festzustellen. Tabelle 1 zeigt, daß das Verhältnis

$$\frac{\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]} = 1$$

der unkatalysierten Reaktion durch Cu⁺⁺-Ionen nicht verändert wird, die Reaktion führt also auch bei Gegenwart dieses Katalysators ausschließlich zu Tetrathionat; die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Schwefels erfolgt nicht.

Tabelle 1.

Versuchsbedingungen	<i>t</i>	Δ[Na ₂ S ₂ O ₃]	Δ[H ₂ O ₂]
H ₂ O ₂ = 0·00950	5'	0·00128	0·00148
	11	0·00304	0·00300
Na ₂ S ₂ O ₃ = 0·02008	15	0·00376	0·00390
	20	0·00448	0·00472
CH ₃ COOH = 0·01	25	0·00516	0·00532
	29	0·00560	0·00570
Cu ⁺⁺ = 1·10 ⁻⁵	39	0·00648	0·00666
	52	0·00724	0·00726
	64	0·00776	0·00794

¹ E. Abel und G. Baum, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl.; 121, Abt. IIb (1912), 1383; E. Abel, Ebenda, 122, Abt. IIb (1913), 207.

Versuchsbedingungen	t	$\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$
$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01048$	3'	0.00158	0.00172
	7	0.00334	0.00334
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00986$	12	0.00500	0.00472
	17	0.00608	0.00601
$\text{CH}_3\text{COOH} = 0.01$	21	0.00680	0.00672
	25	0.00708	0.00712
$\text{Cu}^{++} = 4 \cdot 10^{-5}$	37	0.00822	0.00800

2. Zur Feststellung der Ordnung der katalysierten Reaktion in bezug auf H_2O_2 wurden Versuchsreihen mit wechselnder H_2O_2 -Konzentration unter Konstanthaltung der sonstigen Versuchsbedingungen durchgeführt und durch graphische Interpolation der Reaktionsfortschritt innerhalb der ersten 3, beziehungsweise 10 Minuten bestimmt. Tabelle 2 gibt in der zweiten Kolonne die mittlere H_2O_2 -Konzentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_m$ zwischen $t = 0$ und $t = 3'$, beziehungsweise $10'$, in der dritten Kolonne die Geschwindigkeit, ausgedrückt durch die Thio-sulfatabnahme während des betreffenden Zeitintervalls, in der vierten Kolonne das Verhältnis zwischen den beiden letztgenannten Größen, das sich ersichtlicherweise unter jeweils vergleichbaren Umständen als konstant ergibt.¹ Die katalysierte Reaktion ist mithin, ebenso wie die unkatalysierte, in bezug auf H_2O_2 erster Ordnung; ein anderer Ausdruck hierfür ist der Zahlenwert der Angaben der letzten Kolonne, in der sich die Reaktionsordnung nach dem bekannten van't Hoff'schen Ansatz berechnet findet.

¹ Die geringfügige Abnahme des Proportionalitätsfaktors mit wachsendem H_2O_2 -Gehalt ist notwendig bedingt durch die infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit zu gleichen Zeiten nicht mehr gleiche Thiosulfatkonzentration (vgl. M 1364 [S 654]).

Tabelle 2.

Versuchsbedingungen	$[H_2O_2]_{m_1}$	$(\Delta x)_{\Delta t = 3'}$	$\frac{(\Delta x)_{\Delta t = 3'}}{[H_2O_2]_{m_1}}$	Reaktionsordnung in bezug auf H_2O_2 : $\frac{\log(\Delta x)_2 - \log(\Delta x)_1}{\log[H_2O_2]_{m_2} - \log[H_2O_2]_{m_1}}$
$Na_2S_2O_3$ 1 = 0·0097 CH_3COOH = 0·01 Cu ^{··} = 2·10 ⁻⁵	0·01017 0·01766 0·03957	0·00095 0·00160 0·00342	0·093 0·091 0·086	0·94 0·94
$Na_2S_2O_3$ 1 = 0·0097 CH_3COOH = 0·01 Cu ^{··} = 4·10 ⁻⁵	0·00956 0·01696	0·00152 0·00240	0·159 0·141	0·8
$Na_2S_2O_3$ 1 = 0·0097 CH_3COOH = 0·01 Cu ^{··} = 6·10 ⁻⁵	0·00943 0·01646	0·00210 0·00340	0·223 0·206	0·87
$Na_2S_2O_3$ 1 = 0·0097 CH_3COOH = 0·01 Cu ^{··} = 8·10 ⁻⁵	0·00900 0·01553	0·00250 0·00430	0·278 0·277	1·0
		$(\Delta x)_{\Delta t = 10'}$	$\frac{(\Delta x)_{\Delta t = 10'}}{[H_2O_2]_{m_1}}$	
$Na_2S_2O_3$ 1 = 0·00493 CH_3COOH = 0·005 Cu ^{··} = 2·10 ⁻⁵	0·00255 0·00416	0·00063 0·00100	0·247 0·240	0·95

1 Mittlere Anfangskonzentration.

3. In ähnlicher Weise wurde die Ordnung der katalysierten Reaktion in bezug auf Thiosulfat zu ermitteln gesucht (Tabelle 3). Unter Verwertung des eben erhaltenen Befundes der Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und H_2O_2 -Konzentration wurde innerhalb der ersten 5 Minuten des Reaktionsverlaufes für verschiedentliche Versuchsbedingungen unter Variation der Thiosulfatkonzentration das Verhältnis (Kolonne 7) des Quotienten (Kolonne 6) aus Geschwindigkeit (Kolonne 5) und mittlerer H_2O_2 -Konzentration (Kolonne 2) zu der mittleren Thiosulfatkonzentration $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$ (Kolonne 3) bestimmt; man erkennt, daß dieses Verhältnis keineswegs konstant ist, sondern bei gleicher Katalysatorkonzentration mit steigendem Thiosulfatgehalt sinkt, und zwar um so mehr, je größer die Konzentration des Katalysators und je kleiner die Konzentrationen an Thiosulfat sind. Umgekehrt steigt das Verhältnis bei gleicher Thiosulfatkonzentration mit steigender Katalysatorkonzentration an. Die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion ist mithin der Thiosulfatkonzentration nicht proportional, sondern wächst langsamer als diese; dies kommt gleicherweise auch durch die Kolonne 8 zum Ausdruck, in der die Reaktionsordnung in bezug auf Thiosulfat berechnet ist; diese ergibt sich kleiner als 1 und größer als 0; sie ist umso kleiner, nähert sich also um so mehr der Null, je größer das Verhältnis $\frac{[\text{Cu}^{\cdot\cdot}]}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}$ ist. Dies wird z. B. insbesondere auch durch den Verlauf der beiden in der letzten Horizontalkolonne der Tabelle 3 enthaltenen Versuche deutlich (Fig. 1), die unter den bisher angeführten das größte Verhältnis zwischen Katalysator- und Thiosulfatkonzentration aufweisen, und die in ihrem anfänglichen Verlauf trotz verdoppelter Thiosulfatkonzentration fast zusammenfallen; hier ist also die Geschwindigkeit von der einen Reaktionskomponente, dem Thiosulfat, schon nahezu unabhängig.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mittlere Anfangskonzentrationen	$[H_2O_2]_m$	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[Cu^{+}]$	$(\Delta x)_{\Delta t = 5'}$	$(\Delta x)_{\Delta t = 5'}$ $[H_2O_2]_m$	$(\Delta x)_{\Delta t = 5'}$ $[H_2O_2]_m [Na_2S_2O_3]_m$	Reaktionsordnung in bezug auf $Na_2S_2O_3$	k_5'	β_5'	$10^{-2} \cdot k_5' \cdot \beta_5' = 10^{-2} \cdot [Cu^{+}]$
$H_2O_2 \parallel 0.005$ $CH_3COOH \parallel 0.005$	0.00930	0.00930	1.10^{-5}	0.00110	0.118	12.7	0.66	7.3	0.050	50
	0.00868	0.01926		0.00165	0.191	9.9				
$H_2O_2 \parallel 0.01$ $CH_3COOH \parallel 0.01$	0.00923	0.00861	4.10^{-5}	0.00250	0.271	31.5	0.47	9.2	0.192	48
	0.00807	0.03783		0.00435	0.540	14.3				
	0.00886	0.00822	6.10^{-5}	0.00325	0.367	45.0	0.37	8.9	0.294	49
	0.00779	0.03755		0.00490	0.629	16.7				
	0.00846	0.00784	8.10^{-5}	0.00405	0.480	61.4	0.27	8.6	0.413	51.6
	0.00753	0.03701		0.00550	0.730	19.7				
	0.00441	0.00230	1.10^{-5}	0.00027	0.061	26.5	0.48	7.9	0.043	43
	0.00448	0.00472		0.00036	0.080	16.9				
	0.00432	0.00221	2.10^{-5}	0.00045	0.104	47.3	0.23	7.9	0.087	43.5
	0.00439	0.00463		0.00054	0.123	26.6				
Mittel aus den vier ersten Werten 1.							Mittel.....	8.3	Ge-samt-mittel	47.5
1 Die beiden letzten Werte sind ersichtlicherweise gegen geringfügige Versuchsfehler sehr empfindlich.										

4. Dieses Zurückdrängen des Thiosulfateinflusses durch den Katalysator, wodurch selbst schon bei sehr geringer Cu^{++} -Konzentration die bei der unkatalsierten Reaktion bestehende Symmetrie in bezug auf H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verloren geht (Fig. 2), ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Wirkungsweise des Katalysators in seinem Bruttoverhalten durch ein zu der Thiosulfatkonzentration hinzutretendes additives Glied zum Ausdruck gelangt, das mit der Cu^{++} -Konzentration anwächst; in der Tat läßt sich die auf $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ reduzierte

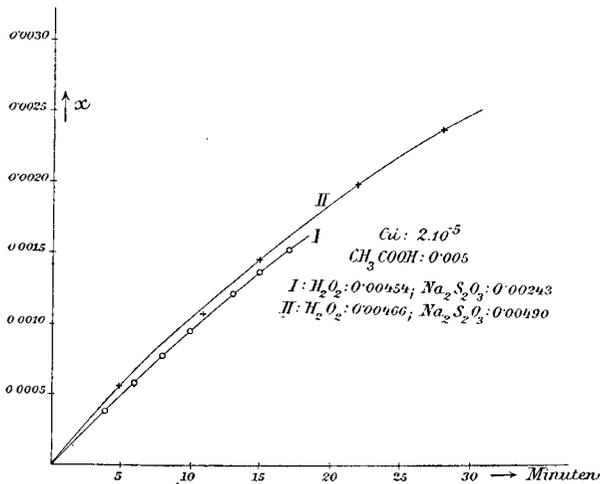


Fig. 1.

Geschwindigkeit (Tabelle 3, Kolonne 6) sehr gut durch die Beziehung

$$\frac{(\Delta x)_{\Delta t = 5'}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m} = k_5' ([\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m + \beta_5') = k_5' [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m + \beta_5'$$

wiedergeben, wobei sich k_5' (Kolonne 9) trotz sehr verschiedener Versuchsbedingungen sehr deutlich konstant erweist (k_5' , Mittel = $8 \cdot 3$), während β_5' (Kolonne 10), wie aus Kolonne 11 hervorgeht, der Cu^{++} -Konzentration ausgeprägt proportional ist (β_5' , Mittel = $49 \cdot 7 \cdot 10^2 [\text{Cu}^{++}]$). Bezogen auf $\Delta t = 1'$, wird

$$k = \frac{8 \cdot 3}{5} = 1 \cdot 66, \quad k' = \frac{\beta}{[\text{Cu}^{\cdot\cdot}]} = \frac{49 \cdot 7 \cdot 10^3}{5} = 1 \cdot 10^3 (25^\circ),$$

und man erkennt unschwer in dem Zahlenwerte von k den von mir seinerzeit¹ für die unkatalysierte $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-O}_3$ -Reaktion ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten $k = 1 \cdot 53$, von dem sich der obige Wert nur unwesentlich, infolge der Rechnung mit mittleren Konzentrationen, unterscheidet. Somit haben wir für die durch $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ -Ionen katalysierte Reaktion

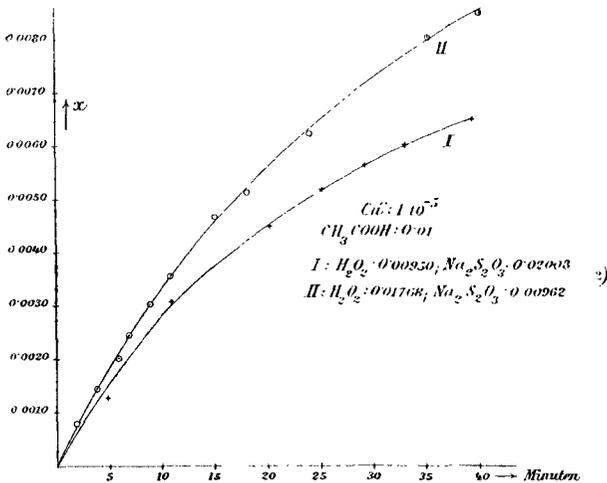


Fig. 2.

$$\frac{dx}{dt} = 1 \cdot 53 [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] + 1 \cdot 10^3 [\text{Cu}^{\cdot\cdot}]$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 1 \cdot 53 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] + 1 \cdot 10^3 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Cu}^{\cdot\cdot}] \\ &= 1 \cdot 53 [\text{H}_2\text{O}_2] \{ [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] + 6 \cdot 55 \cdot 10^2 [\text{Cu}^{\cdot\cdot}] \}, \end{aligned} \quad (25^\circ)$$

¹ E. Abel, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Klasse, 116, Abt. IIb (1907), 1145.

² Ohne $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ -Ionen würden beide Kurven nahezu zusammenfallen oder vielmehr II etwas unterhalb I zu liegen kommen.

Tabelle 4.

Mittlere Anfangskonzentrationen	[Cu ^{··}]	$\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{\Delta t=5'}$	Beschleunigung		$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	$k' = \frac{b}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m[\text{Cu}^{\cdot\cdot}]}$
			$\Delta t = 5'$ b_5'	$\Delta t = 1'$ b		
	0	0·000701	—	—	—	—
	$1 \cdot 10^{-5}$	0·00110	0·00040	0·00008	0·00930	$(0 \cdot 86 \cdot 10^3)$
$\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01$	$2 \cdot 10^{-5}$	0·00160	0·00090	0·00018	0·00984	$0 \cdot 92 \cdot 10^3$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01$	$4 \cdot 10^{-5}$	0·00250	0·00180	0·00036	0·00923	$0 \cdot 98 \cdot 10^3$
	$6 \cdot 10^{-5}$	0·00325	0·00255	0·00051	0·00886	$0 \cdot 96 \cdot 10^3$
$\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 01$	$8 \cdot 10^{-5}$	0·00405	0·00335	0·00067	0·00846	$0 \cdot 99 \cdot 10^3$
	$10 \cdot 10^{-5}$	0·00477	0·00407	0·00081	0·00738	$1 \cdot 10 \cdot 10^3$
					Mittel	$0 \cdot 99 \cdot 10^3$
					$\frac{1}{5} \frac{x}{0 \cdot 01(0 \cdot 01 - x)}$	

1 Berechnet für die unkatalysierte Reaktion aus der Geschwindigkeitsgleichung $1 \cdot 53 = \frac{1}{5} \frac{x}{0 \cdot 01(0 \cdot 01 - x)}$.

Tabelle 5.

Fig. 3, Kurve

I		II		III		IV		V	
$H_2O_2 = 0.00960$ $Na_2S_2O_3 = 0.01090$		$H_2O_2 = 0.00880$ $Na_2S_2O_3 = 0.01108$						$Cu^{++} = 0$	
$Cu^{++} = 2.10^{-5}$									
$CH_3COOH = 0.01$ $CH_3COONa = 0.05$ $[H]_{m} = 1.6 \cdot 10^{-6}$		$CH_3COOH = 0.10$ $[H]_{m} = 3.4 \cdot 10^{-4}$		$CH_3COOH = 1.0$ $[H]_{m} = 2.5 \cdot 10^{-3}$		$HCl = 0.01$ $[H]_{m} = 5.10^{-2}$			
<i>f</i>	<i>x</i>	<i>f</i>	<i>x</i>	<i>f</i>	<i>x</i>	<i>f</i>	<i>x</i>	<i>f</i>	<i>h</i>
6	0.00170	2	0.00052	2	0.00040	2	0.00064	8	0.00126
10	0.00272	3	0.00140	5	0.00172	5	0.00172	22	0.00300
13	0.00384	8	0.00292	11	0.00344	8	0.00244	31	0.00370
17	0.00414	12	0.00284	14	0.00406	10	0.00302	42	0.00436
20	0.00462	16	0.00386	25	0.00572	12	0.00382	56	0.00520
22	0.00494	20	0.00458	28	0.00612	16	0.00440	81	0.00600
25	0.00538			34	0.00632	19	0.00470		
28	0.00576			39	0.00716	22	0.00562		
32	0.00622			47	0.00768	41	0.00680		
37	0.00680					56	0.00814		
51	0.00786					63	0.00846		
									Mittel..... 1.96

sofern, wie nochmals bemerkt sei, die Zeit in Minuten, die Konzentrationen in g -Formel-, beziehungsweise -Äquivalentgewichten ($\frac{H_2O_2}{2}$), ($Na_2S_2O_3$) und ($CuSO_4$) gegeben sind.

Die Beschleunigung ist mithin der Wasserstoff-superoxyd- und der Katalysator- ($[Cu^{..}]$)-Konzentration proportional und unabhängig von der Thiosulfatkonzentration. In Tabelle 4 findet sich für einige der Versuche die Beschleunigung als Differenz des Reaktionsfortschrittes zwischen der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion unmittelbar angegeben; aus ihnen ist in der letzten Kolonne der Beschleunigungskoeffizient k' direkt ermittelt.

Tabelle 6.

 $H_2O_2 = (\text{rund}) 0.01.$
 $Na_2S_2O_3 = (\text{rund}) 0.01.$

Fig. 3, Kurve	Versuchsbedingungen	$[Cu^{..}]$	$\Delta[Na_2S_2O_3]_{\Delta t = 10'}$	Beschleunigung		$[H_2O_2]_m$	$k' = \frac{b}{[H_2O_2]_m [Cu^{..}]}$
				$\Delta t = 10'$ $b_{10'}$	$\Delta t = 1'$ b		
VI	0.01 CH ₃ COOH	0	0.00130	—	—	—	—
I	0.01 CH ₃ COOH 0.05 CH ₃ COONa	$2 \cdot 10^{-5}$	0.00272	0.00142	0.000142	0.00820	$0.87 \cdot 10^3$
II	0.10 CH ₃ COOH		0.00272	0.00142	0.000142	0.00820	$0.87 \cdot 10^3$
V	0.01 HCl	0	0.00157	—	—	—	—
III	1.0 CH ₃ COOH	$2 \cdot 10^{-5}$	0.00310	0.00153	0.000153	0.00730	$1.04 \cdot 10^3$
IV	0.01 HCl		0.00302	0.00145	0.000145	0.00730	$1.0 \cdot 10^3$

5. Es war schließlich noch in Hinblick auf die Dynamik der Inaktivierung des Katalysators, sowie in Anbetracht des Umstandes, daß in der katalysierenden Bruttoreaktion (vgl. M 1384 [S 674]) H⁺-Ion als Reaktionspartner erscheint, zu untersuchen, ob die in Rede stehende Cu⁺⁺-Ionen-Katalyse selbst wieder durch H⁺-Ionen katalysiert wird. Bei den vorangegangenen Versuchen hätte ein derartiger Einfluß wegen der dort vorhandenen sehr geringen H⁺-Ionen-Konzentrationen leicht verdeckt sein können. Demgemäß gibt Tabelle 5 (Fig. 3) den Verlauf der katalysierten

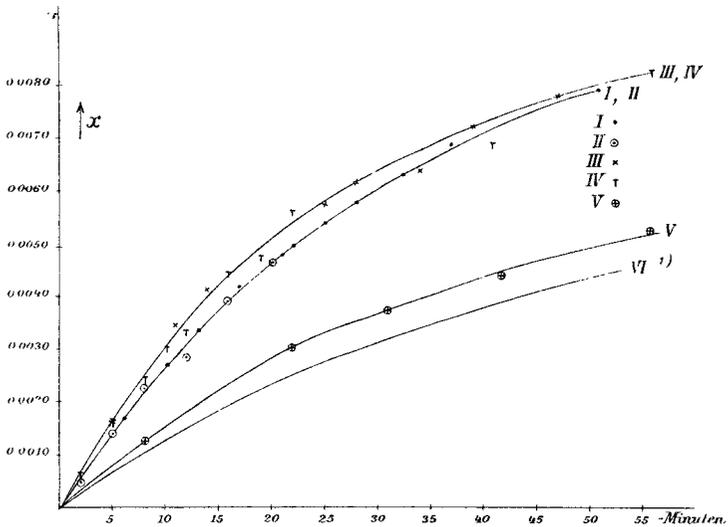


Fig. 3.

und — vergleichsweise — der unkatalysierten Reaktion für erheblich verschiedene und zum Teil beträchtliche H⁺-Ionen-Konzentrationen wieder. Wie Tabelle und Figur zeigen, fällt I mit II und fällt III mit IV so gut wie zusammen,² und daß nicht alle vier Kurven koinzidieren, ist bloß die notwendige Folge meines seinerzeitigen Befundes, wonach von einer H⁺-Ionen-Konzentration von zirka 10⁻³ angefangen der beschleunigende Einfluß der H⁺-Ionen auf die normale — Cu⁺⁺-freie — H₂O₂-Na₂S₂O₃-

¹ Kurve VI: Verlauf der weder durch Cu⁺⁺, noch durch H⁺-Ion katalysierten Reaktion zwischen H₂O₂ (0·00880 n) und Na₂S₂O₃ (0·01108 n).

² Bei größerem Säuregehalt sind einzelne, geringfügige, durch Nebenvorgänge bedingte Unregelmäßigkeiten nicht zu vermeiden; vgl. E. Abel, l. c.

Reaktion bereits unverkennbar in Erscheinung tritt (vgl. Tab. 5, letzte Kolonne: $k = 1 \cdot 96$ anstatt $1 \cdot 53$). Dies wird noch deutlicher durch den Vergleich mit dem Verlaufe der letzteren in Gegenwart von $0 \cdot 01$ n CH_3COOH einerseits (Fig. 3, Kurve VI) und von $0 \cdot 01$ n HCl (Kurve V) andererseits; die Reaktion verläuft, wie schon die graphische Darstellung ergibt, mit wachsender H^+ -Ionen-Konzentration Cu^{++} -frei ungefähr um ebensoviel rascher als Cu^{++} -haltig; die jeweiligen, durch Cu^{++} hervorgerufenen Beschleunigungen sind also vom H^+ -Ionen-Gehalt unabhängig; zahlenmäßig wird dies durch Tabelle 6 veranschaulicht. Die Cu^{++} -Ionen-Katalyse der H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion wird also durch H^+ -Ionen nicht merklich beschleunigt.

6. Mithin lautet gemäß M 1368 [S 658] die Geschwindigkeitsgleichung der katalysierten Reaktion, wenn a und b die Anfangskonzentrationen von H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, c die Cu^{++} -Konzentration und x den Reaktionsfortschritt bedeutet,

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) + k'c(a-x) = (a-x)[k(b-x) + k'c],$$

woraus durch Integration unter Einführung der Anfangsbedingungen $t = 0$, $x = 0$ folgt:

$$t = \frac{1}{k'c + kb - ka} \ln \frac{(k'c + kb - kx)a}{(a-x)(k'c + kb)}$$

oder unter Einführung der Brigg'schen Logarithmen

$$x = a \frac{10^{0 \cdot 434(k'c + kb - ka)t} - 1}{10^{0 \cdot 434(k'c + kb - ka)t} - \frac{ka}{k'c + kb}},$$

worin

$$\begin{aligned} k &= 1 \cdot 53, \\ k' &= 1 \cdot 10^8. \end{aligned} \quad (25^\circ)$$

Für äquivalente Konzentrationen (a) an H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vereinfacht sich die Formel zu

$$x = a \frac{10^{0 \cdot 434k'ct} - 1}{10^{0 \cdot 434k'ct} - \frac{ka}{k'c + ka}}.$$

Mit steigendem Verhältnis $\frac{c}{b}$ tritt der erste Term im Klammerausdruck obiger Geschwindigkeitsgleichung numerisch allmählich zurück (vgl. M 1365 [S. 655]), so daß dann die katalysierte Reaktion annähernd unabhängig von der Thiosulfatkonzentration nach der monomolekularen Gleichung

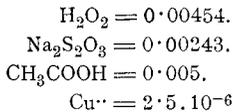
$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k'[\text{Cu}^{..}][\text{H}_2\text{O}_2] = k'c(a-x)$$

verläuft, oder integriert,

$$t = \frac{1}{k'c} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{0.0023}{c} \log \frac{a}{a-x}.$$

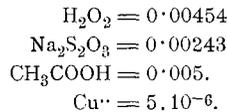
Bei einer Thiosulfatkonzentration von etwa 10^{-2} und einer Katalysatorkonzentration von etwa 10^{-4} fügt sich der Reaktionsverlauf dieser vereinfachten Gleichung bereits bis auf wenige Prozente an. Die nachfolgenden Tabellen (7 bis 31) geben für verschiedene Versuchsbedingungen den Vergleich zwischen dem experimentell gefundenen ($x_{\text{gef.}}$) und dem — nach der exakten Gleichung — berechneten ($x_{\text{ber.}}$) Reaktionsfortschritt.

Tabelle 7.



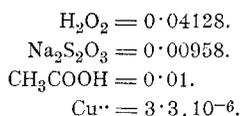
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
7	0.00018	0.00019
11	0.00024	0.00029
16	0.00039	0.00042
24	0.00060	0.00060
40	0.00098	0.00091
54	0.00124	0.00114
60	0.00128	0.00124
84	0.00159	0.00154

Tabelle 8.



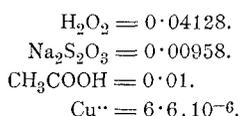
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
9	0.00027	0.00033
14	0.00049	0.00050
23	0.00079	0.00078
34	0.00111	0.00106
40	0.00128	0.00121
50	0.00149	0.00143
60	0.00166	0.00162
85	0.00191	0.00202

Tabelle 9.



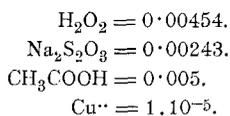
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
5	0.00270	0.00306
8	0.00418	0.00430
9	0.00466	0.00485
11	0.00536	0.00562
13	0.00616	0.00621
15	0.00676	0.00676
20	0.00782	0.00786
21	0.00802	0.00809
22	0.00816	0.00827

Tabelle 10.



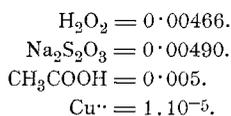
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
5	0.00336	0.00360
6	0.00400	0.00415
8	0.00522	0.00520
10	0.00624	0.00610
11	0.00660	0.00652
13	0.00732	0.00723
14	0.00760	0.00760

Tabelle 11.



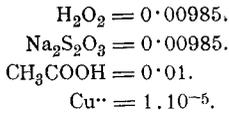
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
3	0.00012	0.00018
6	0.00030	0.00035
8	0.00042	0.00046
11	0.00063	0.00062
14	0.00076	0.00076
19	0.00102	0.00099
30	0.00151	0.00143
37	0.00174	0.00165

Tabelle 12.



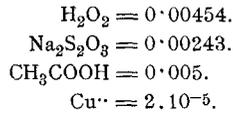
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
6	0.00040	0.00045
10	0.00064	0.00072
13	0.00084	0.00092
19	0.00110	0.00125
25	0.00149	0.00156
34	0.00182	0.00194
52	0.00250	0.00256
72	0.00298	0.00304
97	0.00338	0.00348
144	0.00386	0.00399

Tabelle 13.



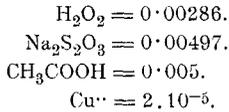
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
9	0.00187	0.00188
15	0.00281	0.00285
21	0.00339	0.00365
30	0.00453	0.00460
42	0.00553	0.00557
50	0.00601	0.00611
55	0.00639	0.00638
65	0.00691	0.00687
73	0.00717	0.00720
79	0.00723	0.00740

Tabelle 14.



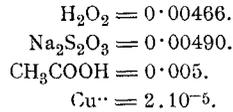
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
4	0.00037	0.00040
6	0.00057	0.00059
8	0.00077	0.00076
10	0.00093	0.00093
11	0.00102	0.00101
13	0.00120	0.00116
15	0.00138	0.00131
17	0.00153	0.00144
21	0.00163	0.00169

Tabelle 15.



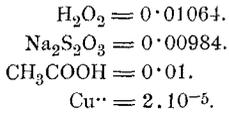
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
4	0.00022	0.00029
10	0.00063	0.00067
13	0.00079	0.00084
20	0.00114	0.00118
25	0.00130	0.00138
33	0.00158	0.00165
36	0.00166	0.00174
42	0.00177	0.00188
51	0.00193	0.00207
70	0.00219	0.00236

Tabelle 16.



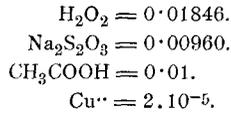
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
5	0.00054	0.00056
11	0.00105	0.00118
15	0.00144	0.00152
22	0.00197	0.00202
28	0.00236	0.00239
36	0.00274	0.00277
45	0.00308	0.00312
52	0.00329	0.00334
69	0.00369	0.00376
85	0.00390	0.00402

Tabelle 17.



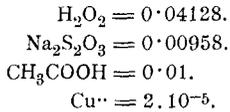
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
3	0·00092	0·00104
9	0·00272	0·00272
16	0·00426	0·00420
23	0·00516	0·00537
30	0·00608	0·00624
34	0·00676	0·00666
39	0·00720	0·00715
44	0·00760	0·00753
48	0·00784	0·00780
52	0·00806	0·00806

Tabelle 18.



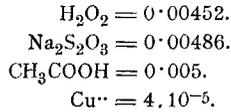
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
6	0·00312	0·00323
9	0·00412	0·00446
12	0·00532	0·00555
16	0·00662	0·00640
20	0·00772	0·00782

Tabelle 19.



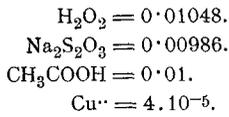
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
3	0·00342	0·00376
5	0·00574	0·00575
6	0·00660	0·00665
7	0·00740	0·00745
8	0·00818	0·00822

Tabelle 20.



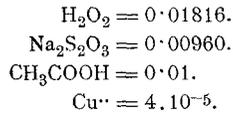
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
4	0·00064	0·00077
5	0·00082	0·00094
7	0·00115	0·00125
9	0·00143	0·00153
12	0·00188	0·00191
15	0·00223	0·00223
18	0·00251	0·00252
24	0·00294	0·00297
34	0·00347	0·00352
52	0·00399	0·00402

Tabelle 21.



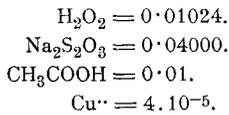
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
3	0.00158	0.00155
7	0.00334	0.00321
12	0.00500	0.00480
17	0.00608	0.00597
21	0.00680	0.00672
30	0.00788	0.00790
33	0.00822	0.00822
37	0.00853	0.00867

Tabelle 22.



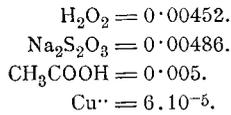
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
2	0.00148	0.00182
4	0.00312	0.00340
6	0.00452	0.00473
8	0.00584	0.00593
9	0.00634	0.00646
11	0.00734	0.00744
13	0.00820	0.00830

Tabelle 23.



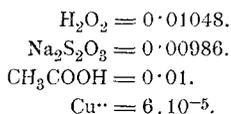
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
3	0.00292	0.00264
4	0.00372	0.00334
6	0.00476	0.00455
9	0.00616	0.00595
11	0.00676	0.00668
13	0.00740	0.00725
16	0.00808	0.00797
20	0.00894	0.00865
23	0.00942	0.00905

Tabelle 24.



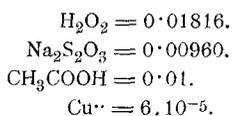
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
1	0.00020	0.00029
5	0.00120	0.00127
7	0.00158	0.00167
9	0.00198	0.00201
11	0.00229	0.00232
13	0.00256	0.00268
17	0.00300	0.00300
21	0.00326	0.00334
29	0.00371	0.00380
39	0.00395	0.00414

Tabelle 25.



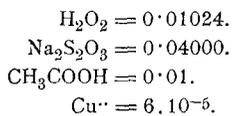
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
3	0.00218	0.00207
6	0.00374	0.00367
10	0.00534	0.00538
13	0.00636	0.00622
16	0.00708	0.00696
21	0.00774	0.00790
24	0.00842	0.00832
27	0.00874	0.00872
32	0.00906	0.00920

Tabelle 26.



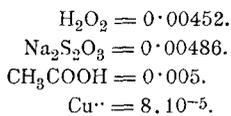
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
1	0.00112	0.00128
3	0.00340	0.00351
4	0.00436	0.00448
6	0.00598	0.00600
7	0.00684	0.00695

Tabelle 27.



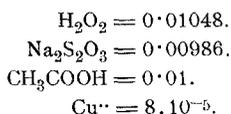
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
3	0.00322	0.00307
5	0.00482	0.00456
7	0.00602	0.00575
8	0.00642	0.00620
9	0.00650	0.00665
11	0.00726	0.00733
15	0.00846	0.00835
18	0.00912	0.00890
27	0.00960	0.00980

Tabelle 28.



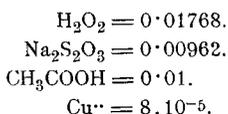
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
1	0.00032	0.00037
6	0.00175	0.00182
7	0.00201	0.00204
9	0.00240	0.00243
10	0.00254	0.00260
11	0.00272	0.00274
15	0.00317	0.00325
20	0.00347	0.00367
32	0.00400	0.00420

Tabelle 29.



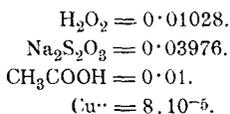
t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
2	0.00198	0.00201
6	0.00448	0.00442
9	0.00598	0.00580
13	0.00700	0.00715
17	0.00820	0.00810
21	0.00878	0.00872
24	0.00896	0.00910

Tabelle 30.



t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
2	0.00308	0.00299
4	0.00530	0.00536
5	0.00640	0.00639
6	0.00726	0.00730
7	0.00848	0.00815

Tabelle 31.



t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
3	0.00382	0.00347
5	0.00504	0.00508
6	0.00606	0.00575
8	0.00708	0.00679
9	0.00744	0.00722
11	0.00808	0.00790
13	0.00854	0.00842
15	0.00910	0.00887

7. Die vorstehenden Versuche, in denen die Konzentrationen der Reaktionskomponenten im Verhältnis von etwa 1 : 15, die des Katalysators im Verhältnis von 1 : 32 variiert wurden, zeigen, daß sich der Reaktionsverlauf den angeführten kinetischen

Gesetzen durchaus anschniegt. Auf der anderen Seite gibt diese Berechenbarkeit der katalytischen Beschleunigung für das eigentliche Ziel dieser Untersuchung die Mittel an die Hand, die Dynamik der Inaktivierung des Katalysators durch Temperatursteigerung im einzelnen zu erforschen; denn offenbar läßt sich, wie bereits einleitend bemerkt wurde, der gegen eine bestimmte Erhitzungsdauer und Erhitzungshöhe noch resistente Katalysatorrest aus der Beschleunigung berechnen, die derselbe bei plötzlicher Abschreckung auf eine Temperatur, bei der der Katalysator dauernd und unvermindert aktiv bleibt (25°), der H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion noch zu erteilen vermag. So gab, um auch schon an dieser Stelle die Berechnungsart durch ein Beispiel zu illustrieren, bei den in der vorangehenden Mitteilung angeführten Versuchen XVI und XVII der Katalysator ($[\text{Cu}^{+}] = 6 \cdot 10^{-5}$), während 3 Minuten auf 90° mit dem »Substrat« (rund $0 \cdot 01 \text{ n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 0 \cdot 01 \text{ n CH}_3\text{COOH}$) erhitzt, nach Abschreckung auf 25° und Zusatz von rund $0 \cdot 01 \text{ n H}_2\text{O}_2$ einen Reaktionsverlauf, der sich, wie Tabelle 32 zeigt und durch Probieren gefunden wurde, durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = [(\text{H}_2\text{O}_2) - x] \{1 \cdot 53 [(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - x] + 0 \cdot 030\},$$

und nach einer Erhitzung auf die gleiche Temperatur während 10 Minuten durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = [(\text{H}_2\text{O}_2) - x] \{1 \cdot 53 [(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - x] + 0 \cdot 003\},$$

beziehungsweise durch deren Integrale ausdrücken ließ.¹ Da nun

$$0 \cdot 03 = (1 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{-5}) \cdot 0 \cdot 5$$

und

$$0 \cdot 003 = (1 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{-5}) \cdot 0 \cdot 05,$$

so hatte die Erhitzung den Katalysator im ersten Fall bis zu 50% , im zweiten Fall bis zu 95% inaktiviert.

¹ Die Zeit ist, um anfängliche Unregelmäßigkeiten zu vermeiden, gezählt von der ersten Minute nach Reaktionsbeginn; auf diesen Zeitpunkt beziehen sich dann natürlich auch die Anfangskonzentrationen (H_2O_2) und ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (vgl. Tab. 32).

Tabelle 32.

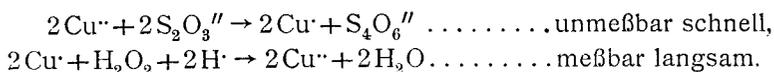
$$[\text{Cu}^{++}] = 6 \cdot 10^{-5}$$

Vorbehandlung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cu}^{++} + \text{CH}_3\text{COOH}$ auf 90° erhitzt während 3 Minuten

Anfangskonzentrationen 1 Minute nach Reaktionsbeginn	t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}} =$ $10^{0.484(0.080 + 1.53(0.00900 - 0.00782))t} - 1$
$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.00782$	3	0.00096	$10^{0.484(0.080 + 1.53(0.00900 - 0.00782))3} - 1$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00900$	8	0.00220	$10^{0.484(0.080 + 1.53(0.00900 - 0.00782))8} - 1$
$\text{CH}_3\text{COOH} = (\text{rund}) 0.009$	13	0.00328	$10^{0.484(0.080 + 1.53(0.00900 - 0.00782))13} - 1$
	19	0.00426	$10^{0.484(0.080 + 1.53(0.00900 - 0.00782))19} - 1$
	26	0.00508	$10^{0.484(0.080 + 1.53(0.00900 - 0.00782))26} - 1$
	38	0.00598	$10^{0.484(0.080 + 1.53(0.00900 - 0.00782))38} - 1$
	76	0.00718	$10^{0.484(0.080 + 1.53(0.00900 - 0.00782))76} - 1$

Vorbehandlung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Cu}^{++} + \text{CH}_3\text{COOH}$ auf 90° erhitzt während 10 Minuten			
Anfangskonzentrationen 1 Minute nach Reaktionsbeginn	t	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{her.}} =$ $10^{0.484[0.003 + 1.53(0.00892 - 0.00756)]t - 1}$ $= 0.00756$ $10^{0.484[0.003 + 1.53(0.00892 - 0.00756)]t - 1.53 \cdot 0.00756}$ $0.003 + 1.53 \cdot 0.00892$
$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.00756$	4	0.00034	0.00047
	13	0.00132	0.00137
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00892$	20	0.00188	0.00196
$\text{CH}_3\text{COOH} = (\text{rund}) 0.009$	28	0.00254	0.00252
	47	0.00372	0.00355
	75	0.00478	0.00457
	132	0.00588	0.00575
	151	0.00608	0.00595

8. Die Voraussetzungen über den Mechanismus der hier zu erwartenden katalytischen Wirksamkeit der Cu^{\cdot} -Ionen, die mich zu der Inangriffnahme dieser Untersuchung bewogen,¹ erscheinen durch die obigen kinetischen Resultate wesentlich bestätigt. Denn nach diesen wird die katalytische Beschleunigung durch eine Reaktionsfolge bewirkt, die zu der unkatalysierten H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion parallel läuft und deren geschwindigkeitbestimmende Stufe eine bimolekulare Reaktion zwischen Kupfersalz und Wasserstoffsuperoxyd ist; diese Reaktion wird offenbar eine Oxydation von Cuprosalz zu Cuprisalz sein², welches letzteres in der vorausgehenden ersten Stufe mit unmeßbar großer Geschwindigkeit und so gut wie vollständig von Thiosulfat zu Cuprosalz reduziert wird, dessen Bruttokonzentration mithin gleich der des zugesetzten Cuprisalzes $[\text{Cu}^{\cdot}]$ ist; der Katalysator ist also praktisch quantitativ und dauernd nicht in der Cupri- sondern in der Cuprostufe zugegen. Die Unabhängigkeit der Beschleunigung von der Thiosulfatkonzentration ist dann ohneweiters verständlich. Wir haben also für die katalysierende Reaktionsfolge das Schema:



Bei der großen Geneigtheit der Cu -Ionen, Komplexe zu bilden³, welches Komplexbildungsbestreben bei Gegenwart von Thiosulfat und Tetrathionat noch besonders ausgeprägt ist,⁴

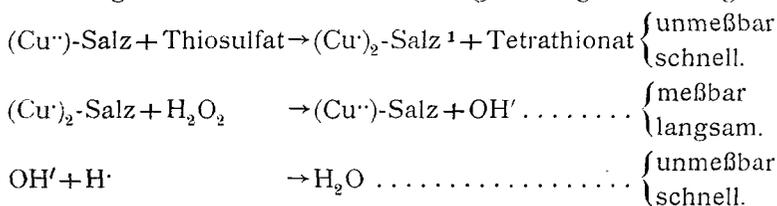
¹ Vgl. die vorausgehende Mitteilung.

² Formal wäre z. B. auch die Oxydation von Cuprisalz zu einem Kupfersuperoxydsalz (vgl. z. B. J. Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 35, 3952) möglich, das durch Thiosulfat zu Cuprisalz reduziert wird, doch ist eine derartige Annahme hier höchst unwahrscheinlich.

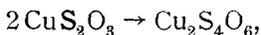
³ Vgl. z. B. E. Abel, Zeitschr. f. anorgan. Chem., 26 (1901), 861; G. Bodländer und Storbeck, Zeitschr. f. anorgan. Chem., 31 (1902), 1, 458.

⁴ Dies kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit aus den verschiedentlichen Doppelsalzbildungen geschlossen werden; vergl. über letztere: Lenz, Ann. Chem. Pharm., 40 (1841), 94; Rammelsberg, Pogg. Ann., 56 (1842), 295; Siewert, Zeitschr. f. d. ges. Naturw., 26 (1866), 479; Bull. Soc. Chim., [2] 7 (1866), 242; J.-B. 1866, 256; Van Renesse, Maandblad voor natuurwetenschap, 3 (1872/3); Kessel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 10 (1877), 1677, 2000; 11 (1878), 1581; v. Hauer, Diese Sitzungsber., 13, 443; Russel, Chem. Ztg., 9 (1885), 233; P. Jochum, Inaug. Dissert., Berlin, 1885; Chem. Centralbl.,

ist die Cu-Ionen-Konzentration jedenfalls selbst in äußerst verdünnten Cupro-Thiosulfat-Tetrathionatlösungen verschwindend und das Kupfer hier so gut wie ausschließlich als Cupro-Komplexion, beziehungsweise als komplexes Cuprosalz zugegen, so daß sich die meßbare Zwischenreaktion sicherlich zwischen diesem und H_2O_2 , nicht zwischen Cupro-Ionen und H_2O_2 abspielt. Enthält, was bei der Zweiwertigkeit des $S_2O_3^{''}$ - und $S_4O_6^{''}$ -Ions durchaus plausibel ist, letzteres zwei Kupferatome, so erscheint der Befund der Proportionalität zwischen Beschleunigung und der ersten Potenz der H_2O_2 - und der (zugefügten) Cupriionen-(= Cuprosalz-)Konzentration $[Cu^{\cdot}]$ erklärt. Die Unabhängigkeit der Beschleunigung von der H-Ionen-Konzentration führt schließlich zu der Folgerung, daß die geschwindigkeitbestimmende Oxydation des gebildeten Cuprosalzes durch H_2O_2 selbst wieder in Stufen vor sich geht, über deren Entscheidung wohl kaum ein Zweifel besteht; in der Gesamtheit ist also die in Rede stehende, katalysierende Reaktion in die folgenden – schematischen – Teilgleichungen zu zerlegen:



9. Da, wie die Katalyse zeigt, die erste der Zwischenreaktionen, der Übergang von Cuprithiosulfat in das ihm isomere Cuprotetrathionat



1885, 642; J. B. Cohen, Chem. News, 54 (1886), 271; insbesondere G. Vortmann, Monatshefte für Chem., 9 (1888), 165; ferner Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 22 (1889), 2307; G. Vortmann und C. Padberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 22 (1889), 2637; K. Barth, Zeitschr. phys. Chem., 9 (1892), 176; A. Rosenheim und S. Steinhäuser, Zeitschr. f. anorgan. Chem., 25 (1900), 72, 103; O. L. Shinn, Journ. Amer. chem. Soc., 26 (1904), 947; J. Meyer und H. Eggeling, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 40 (1907), 1351; K. Bhaduri, Zeitschr. f. anorg. Chem., 76 (1912), 419.

¹ Cuprokupfer ist als Cuproion (Cu^{\cdot}) (Bodländer und Storbeck, l. c.), sowie in den Komplexen, soweit bisher untersucht (Abel, l. c.; Bodländer und Storbeck, l. c.), einwertig.

zumindest bei großem Überschuß von Thiosulfat, ohne Nebenreaktionen und momentan verläuft, so wird die Reduktion von Kupfersulfat durch Thiosulfat wohl auch unter den üblichen analytischen Verhältnissen in der Kälte zunächst glatt und mit großer Geschwindigkeit zu Tetrathionat führen,¹ welch letzteres erst in der Hitze durch überschüssiges Thiosulfat relativ langsam zu Cu_2S zersetzt wird.²

Auch die zweite der obigen Zwischenreaktionen ist analytisch- und physikalisch-chemisch nicht ohne Interesse; aus dem numerischen Betrag ihres Geschwindigkeitskoeffizienten geht hervor, daß H_2O_2 das im vorliegenden Fall vorhandene Cuprosalz bei etwa äquivalenten Konzentrationen bereits mit erheblicher Schnelligkeit oxydiert; aus der Geschwindigkeitsgleichung

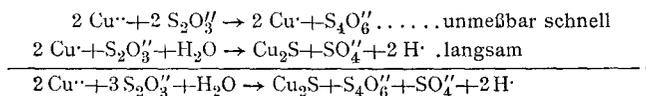
$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = 1 \cdot 10^3 [(\text{Cuprosalz}) - x][(\text{H}_2\text{O}_2) - x] \quad (25^\circ)$$

((H_2O_2) in Äquivalenten, (Cuprosalz) in Grammatomen (63·6 g) Kupfer pro Liter)

geht hervor, daß beispielsweise bei Konzentrationen von je 10^{-2} die Oxydation innerhalb einer Minute bereits zu etwa 90% vollzogen ist; dies steht im Einklang mit einer gelegentlichen Beobachtung, wonach Titration mittels H_2O_2 möglich erscheint. Auf der anderen Seite ist Aussicht vorhanden,

¹ Vgl. u. a. auch G. Chancel und E. Diacon, *Compt. rend.*, 56 (1863), 711. Die bei Zusatz von Thiosulfat zu Kupfersulfat auftretenden, verschiedenen Färbungen sind offenbar auf die Bildung verschiedentlichler Cuprotetrathionat-thiosulfatkomplexe zurückzuführen.

² Die Reaktion wird in den analytischen Lehrbüchern nicht ganz übereinstimmend angegeben. Handversuche bestätigten, daß $\text{Cu}_2\text{S}_4\text{O}_6$ durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erst bei einem Molenverhältnis 1 : 1 ($\text{Cu SO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2 : 3$) quantitativ zersetzt wird. Somit wird man, abgesehen von durch die gebildete H_2SO_4 veranlaßten, sekundären Zersetzungen, in Übereinstimmung insbesondere mit G. Vortmann, für die Kupferfällung durch Thiosulfat als Reaktionsfolge das Schema annehmen können (ohne Berücksichtigung der Komplexbildungsverhältnisse):



durch Temperaturerniedrigung die Oxydationsgeschwindigkeit so herabzudrücken, daß deren zeitlicher Verlauf eben noch an die Grenze der Meßbarkeit rückt. Hierdurch würde sich die Cu^{2+} -Ionen- ebenso wie die J' -Ionen-Katalyse¹ der H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion unter die bisher spärlichen Fälle der aus den Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen vorausberechenbaren Katalysen einreihen lassen.

10. Die Cu^{2+} -Ionen- und die J' -Ionen-Katalyse der Reaktion zwischen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ stimmen in der Gliederung ihres Mechanismus wesentlich überein und folgen daher auch formal denselben Gesetzmäßigkeiten, nur ist die Geschwindigkeit der meßbaren Zwischenreaktion und daher auch die Gesamtbeschleunigung im ersteren Fall $\frac{1000}{0.66} = 1500$ mal größer als

im letzteren. Es war, speziell in Hinblick auf andersartige Erfahrungen, nun noch von Interesse zu untersuchen, ob bei gleichzeitigem Zusatz von Cu^{2+} - und J' -Ionen sich die katalytischen Wirkungen einfach addieren, ein Verhalten, das hier unschwer auch rechnerisch verfolgt werden konnte. Bei strenger Additivität lautet die Geschwindigkeitsgleichung, erhalten durch Superposition dreier unabhängiger, parallel geschalteter Reaktionsfolgen:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(a-x)(b-x) + k'[\text{Cu}^{2+}](a-x) + k''[\text{J}'](a-x) \\ &= (a-x)\{k(b-x) + (k'[\text{Cu}^{2+}] + k''[\text{J}'])\} \end{aligned}$$

und integriert unter Einführung der Anfangsbedingungen ($x=0$, $t=0$) und der Brigg'schen Logarithmen

$$x = a \frac{10^{0.434(k'[\text{Cu}^{2+}] + k''[\text{J}'] + kb - ka)t} - 1}{10^{0.434(k'[\text{Cu}^{2+}] + k''[\text{J}'] + kb - ka)t} - \frac{ka}{k'[\text{Cu}^{2+}] + k''[\text{J}'] + kb}} \quad (25^\circ),$$

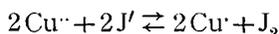
wo a und b wieder die Anfangskonzentrationen von H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sind, und

¹ E. Abel, Diese Sitzungsberichte, 116, Abt. II b (1907), 1145.

$$\begin{aligned}
 k &= 1 \cdot 53, \\
 k' &= 1 \cdot 10^8, \\
 k'' &= 0 \cdot 66.
 \end{aligned}$$

Die beiden Katalysatoren wurden in Form von CuSO_4 , beziehungsweise KJ zugesetzt.

Das Gleichgewicht

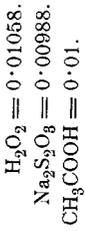


wird bei Gegenwart von Thiosulfat durch Wegfangung von $[\text{J}_2]$ weitestgehend nach rechts verschoben; die Konzentration der Cu -Ionen wird durch Komplexbildung mit $\text{S}_2\text{O}_3''$ (und mit $\text{S}_4\text{O}_6''$) stark herabgedrückt, das Löslichkeitsprodukt $[\text{Cu}][\text{J}']$ also auch bei größerer Konzentration an J' nicht überschritten.¹

Die in der nachstehenden Tabelle 33 enthaltenen kinetischen Versuche zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem nach obiger Gleichung berechneten Reaktionsfortschritt. Es liegt hier mithin ein Fall streng additiver Wirksamkeit zweier gleichzeitig anwesender Katalysatoren vor; chemisch gesprochen, katalysiert also CuJ_2 die H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion in doppelter Weise, nämlich sowohl durch sein Kation als durch sein Anion, und zwar derart, daß die über seine beiden Bestandteile verlaufenden Zwischenreaktionskatalysen sich gegenseitig in keiner Weise beeinflussen.

¹ Vergl. auch A. Rosenheim und S. Steinhäuser, l. c.

Tabelle 33.



$[Cu^{..}] = 1 \cdot 10^{-5},$ $[J'] = 1 \cdot 5 \cdot 10^{-2},$ $k'[Cu^{..}] + k''[J'] = 0 \cdot 01 + 0 \cdot 0099 = 0 \cdot 0199$			$[Cu^{..}] = 2 \cdot 10^{-5},$ $[J'] = 3 \cdot 10^{-2},$ $k'[Cu^{..}] + k''[J'] = 0 \cdot 02 + 0 \cdot 0198 = 0 \cdot 0398$			$[Cu^{..}] = 3 \cdot 10^{-5},$ $[J'] = 4 \cdot 5 \cdot 10^{-2},$ $k'[Cu^{..}] + k''[J'] = 0 \cdot 03 + 0 \cdot 0297 = 0 \cdot 0597$		
t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$	t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$	t	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
2	0·00068	0·00069	2	0·00102	0·00108	2	0·00152	0·00144
4	0·00134	0·00132	4	0·00198	0·00203	4	0·00270	0·00267
8	0·00240	0·00242	6	0·00282	0·00286	6	0·00376	0·00372
12	0·00342	0·00334	8	0·00360	0·00360	9	0·00514	0·00497
17	0·00444	0·00429	10	0·00426	0·00425	12	0·00618	0·00598
21	0·00516	0·00496	14	0·00544	0·00534	16	0·00726	0·00705
29	0·00624	0·00604	18	0·00634	0·00623	23	0·00856	0·00832
46	0·00782	0·00756	24	0·00746	0·00724	39	0·00972	0·00972
59	0·00844	0·00832	32	0·00848	0·00820			
			41	0·00922	0·00895			

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Nachdem in der vorausgehenden Mitteilung gezeigt worden ist, daß die Katalyse der H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion durch Cu^{+} -Ionen einen Fall der Inaktivierung eines nicht-kolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung realisieren läßt, wird in der vorliegenden, eine notwendige Vorarbeit bildenden Untersuchung diese Katalyse bei einer Temperatur (25°C .) verfolgt, bei der die Lebensdauer des Katalysators noch praktisch unbegrenzt ist. Hierbei wurde gefunden:

1. Auch bei Gegenwart, beziehungsweise Zusatz von Cu^{+} -Ionen führt die Reaktion ausschließlich zu Tetrathionat.

2. Die katalysierte Reaktion ist in bezug auf H_2O_2 erster, in bezug auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kleiner als erster, aber größer als nullter Ordnung.

3. Die Beschleunigung ist der (zugeetzten) Cu^{+} -Ionenkonzentration proportional.

4. Von der H^{+} -Ionenkonzentration ist die Beschleunigung nicht abhängig.

5. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = [\text{H}_2\text{O}_2](1 \cdot 53[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] + 1 \cdot 10^3[\text{Cu}^{+}]) \quad (25^\circ),$$

sofern die Zeit in Minuten, die Konzentration von Wasserstoff-superoxyd und Thiosulfat in Äquivalenten $\left(\left(\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2}\right), (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\right)$, die Konzentration des Katalysators $[\text{Cu}^{+}]$ in Grammatomen ($63 \cdot 6 \text{ g}$) Kupfer pro Liter ausgedrückt ist. Der durch Integration dieser Differentialgleichung berechnete Reaktionsverlauf stimmt mit dem experimentell gefundenen bei weiter Variation der Versuchsbedingungen gut überein.

6. Der Mechanismus der Katalyse besteht in einer der unkatalysierten Reaktion parallel geschalteten Reaktionenfolge,

deren geschwindigkeitbestimmende Stufe die durch Wasserstoffsperoxyd bewirkte Oxydation des von Thiosulfat unmeßbar schnell durch Reduktion gebildeten Cuprosalzes zu Cuprisalz ist.

7. Bei gleichzeitigem Zusatz von Cu^{++} -Ionen und J' -Ionen, welche letztere nach früheren Untersuchungen ebenfalls katalysieren, wirken beide Katalysatoren streng additiv.