

Katalytische Studien. II.¹

Bariumionenkatalyse

(Vorläufige Mitteilung)

von

E. Abel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

In Verfolg meiner an die Jod-Jodionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds² sich anschließenden Untersuchung über das energetische und kinetische Verhalten von Jod zu Wasserstoffsperoxyd, über die ich bald ausführlich zu berichten gedenke, wurde ich zu der Frage nach der intermediären Bildung von Wasserstoffsperoxyd bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Superoxyde, insbesondere auf BaO_2 geführt, als dessen unmittelbares Hydrolysenprodukt ja H_2O_2 anzusehen ist. Die in dieser Hinsicht angestellten Versuchsreihen und Überlegungen ließen mir eine Deutung im Sinne der meines Wissens bisher nicht angenommenen Möglichkeit³ der zumindest vorübergehenden Existenz von vierwertigen Bariumsalzen,

¹ Als »Katalytische Studien. I.« ist die in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften erschienene Arbeit »Kinetik und Katalyse der Wasserstoffsperoxyd-Thiosulfatreaktion« (Bd. CXVI, Abt. II b, Juli 1907) zu betrachten.

² Zeitschr. f. Elektrochem., 14 (1908), 598.

³ Vgl. beispielsweise die Handbücher der anorganischen Chemie, A begg, II, 2, p. 243; Gmelin-Kraut, II, 2, p. 10. Es liegen, wie z. B. in Gmelin-Kraut (l. c.) mit Recht bemerkt wird, keine zwingenden Gründe vor, in Barium-

superoxyd $\left(\text{Ba} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}\right)$ vierwertiges Barium anzunehmen; siehe unter anderem A. Colson, Compt. rend., 137 (1903), 660. Vergl. indessen auch R. Luther und N. Schilow (Zeitschr. f. physik. Chem., 46 [1903], 812) und G. Bredig (Zeitschr. f. Elektrochem., 12 [1906], 587), wo — zwar nicht speziell an BaO_2 — die Möglichkeit von Isomeriefällen zwischen zweiwertigen »Peroxydaten« und vierwertigen echten »Superoxyden« diskutiert wird.

speziell von Bariumtetrajodid BaJ_4 ,¹ in wässriger Lösung nicht ganz unwahrscheinlich erscheinen. Wiewohl nun allerdings mancherlei Bedenken, unter anderem auch die Stellung des Bariums im periodischen System, gegen die Annahme einer anderen als der Zweiwertigkeit des Bariums sprechen mochten,² so glaubte ich dennoch, dieselbe nicht kurzweg von der Hand weisen, sondern die Frage nach der Existenzmöglichkeit vierwertiger Bariumionen $Ba \cdots$ auch nach anderer Richtung hin verfolgen zu sollen. Versuche, dieselben etwa direkt analytisch nachzuweisen, schienen von vornherein wenig aussichtsreich; ich suchte daher einen indirekten Weg einzuschlagen, der, weil bislang noch ohne sichere Richtungslinien, vielleicht nicht als streng wissenschaftlich, sicherlich nicht als eindeutig gelten mag, der aber unter Umständen auch in anderen Fällen zur Orientierung dienen könnte.

Da sich nämlich die vielfachen Katalysen von Oxydationsreaktionen zum allergrößten Teil ungezwungen auf Zwischenreaktionskatalysen zurückführen lassen, derart, daß der Katalysator dank seiner Fähigkeit, in mehreren Oxydationsstufen auftreten zu können, als »Sauerstoffüberträger« wirkt, und sich demzufolge ganz insbesondere die verschiedenwertigen Elemente als geeignete Katalysatoren für die mannigfaltigsten Oxydationsreaktionen erwiesen haben, so wird man umgekehrt die Fähigkeit, unter ähnlichen Umständen zu katalysieren, wohl nicht ohne Berechtigung als Hinweis auf die Möglichkeit eines Wertigkeitswechsels des betreffenden Katalysators ansehen dürfen. Von dieser Erwägung ausgehend, suchte ich einer allfälligen katalytischen Wirksamkeit von Bariumionen auf die Spur zu kommen, mit dem selbstverständlichen Vorhalt, in einem positiven Ergebnis vielleicht eine Andeutung, aber gewiß noch keinen Nachweis, in einem negativen Ergebnis

¹ Diese Verbindung wäre als $Ba \cdots 4J'$ natürlich wesentlich verschieden von dem mit ihr isomeren Polyjodid $Ba \cdots J'J'_3$ (J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem., 20 (1902), 113; W. Herz und A. Kurzer, Zeitschr. f. Elektrochem., 16 (1910), 869).

² Die Existenz einwertiger Bariumverbindungen scheint indessen — allerdings nicht in wässriger Lösung — sichergestellt zu sein (Guntz, Compt. rend., 136 (1903), 749; Ann. chim. phys. [8], 4 (1905), 5, 10 (1907), 439).

allerdings auch noch keine Widerlegung der Existenz vierwertiger Bariumionen sehen zu müssen.

Die große Zahl zunächst negativer Versuche mit Bariumsalzen als Katalysatoren verschiedentlich, relativ langsam verlaufender Oxydationsprozesse kann hier um so eher übergangen werden, als ich ursprünglich den Begriff Katalysator offenbar zu enge faßte und dessen Konzentration nach Geflogenheit kaum über 10^{-4} bis 10^{-5} normal steigerte. Erst als ich zu der von mir bereits anderweitig¹ untersuchten Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat überging, die beispielsweise durch Jodionen auch erst in erheblicher Konzentration des Katalysators auffallend beschleunigt wird, und ich in Analogie hierzu den Gehalt an Bariumsalz vermehrte, war in der Tat eine durch die Gegenwart von Bariumionen verursachte, sehr deutliche Reaktionsbeschleunigung unverkennbar. Über diese Bariumionenkatalyse soll in dieser vorläufigen Mitteilung berichtet werden, und zwar nur insoweit, als es zum qualitativen Nachweis dieser wohl überraschenden Katalyse erforderlich erscheint. Durchsichtige Fälle katalytischer Wirksamkeit von Bariumionen sowie überhaupt von Salzen der alkalischen Erdmetalle bei Oxydationsreaktionen in wässriger Lösung scheinen bisher kaum bekannt geworden zu sein; sie waren auch nicht eigentlich zu vermuten, solange nicht das spurenweise Vorhandensein vierwertiger Bariumsalze in wässriger Lösung und sohin die mögliche Rolle der Bariumionen als Zwischenreaktionskatalysatoren auf Grund anderweitiger Beobachtungen in Erwägung gezogen werden mußte; aus diesem Grunde mag auch die aus den quantitativen Beziehungen sich ergebende theoretische Durcharbeitung dieser Katalyse bis zum Abschluß der eingangs erwähnten Arbeiten verschoben bleiben.

Behufs Sicherstellung, daß die in Rede stehende Katalyse in der Tat durch Bariumsalz und nicht etwa durch eine ihm anhaftende Verunreinigung verursacht ist, schienen besondere Vorkehrungen um so mehr geboten, als es sich inzwischen

¹ Vgl. die Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, I. c.; ferner Zeitschr. f. Elektrochem., 18 (1912), 705, sowie meine in diesen Berichten demnächst erscheinenden, an der Hand derselben Reaktion durchgeführten »katalytischen Studien«.

herausgestellt hatte, daß, wie ich demnächst berichten werde, die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat insbesondere durch Kupferionen selbst in äußerst geringfügiger Konzentration stark beschleunigt wird. Es war mithin für besondere Reinheit der angewendeten Reagenzien Sorge zu tragen. Das Lösungswasser stammte aus durchwegs in Glasapparaten doppelt destilliertem Wasser; das Wasserstoffsperoxyd war Merck'sches reinstes Präparat (30%, »absolut säurefrei«), als Thiosulfat diente Marke Kahlbaum »zur Analyse, mit Garantieschein«; die Essigsäure war aus Kahlbaum'schem reinstem Eisessig bereitet; auch für die übrigen jeweiligen Zusätze, wie NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ usw., dienten die reinsten Reagenzien vorzugsweise Kahlbaum'scher Provenienz, wo erhältlich, solche mit »Garantieschein«. Was die Bariumsalze selbst betrifft, so war einerseits auch hier selbstverständlich ganz besondere Reinheit der Präparate erforderlich, während andererseits auch ein mehrfacher Wechsel der Bezugsquelle ratsam erschien, um sich vor möglichen Zufälligkeiten zu schützen. Es findet sich daher in den nachfolgenden Tabellen die Provenienz der Bariumsalze speziell angeführt.

Die Versuche wurden, soweit sie in dieser Mitteilung Platz finden, nicht im Thermostaten, sondern bei Zimmertemperatur ausgeführt, die Vergleichsversuche stets in unmittelbarer Aufeinanderfolge, nachdem alle Lösungen nachweislich die Zimmertemperatur angenommen hatten; die Temperatur war also durchaus übereinstimmend. Die Reaktion wurde durch Zusatz von Thiosulfat zu den entsprechend hergestellten Lösungen in Gang gesetzt; das gesamte Reaktionsvolum betrug, wo nichts anderes angegeben, stets 105 cm³; die Zeitmessung, gerechnet vom Moment der Beendigung des Thiosulfatzusatzes bis zum Beginn der Titration, geschah mittels einer Stoppuhr, auf der noch Fünftelsekunden ablesbar waren; die Titration selbst, die mittels 0·1, beziehungsweise 0·2 normaler Jodlösung vorgenommen wurde, nahm etwa 20 Sekunden in Anspruch. Zwischen dem Wasserstoffsperoxyd- und dem Thiosulfatzusatz ließ ich in der Regel 1 Minute verstreichen, welche Zeiteinhaltung sich indes als überflüssig erwies (vgl. Tabelle 5). Die in derselben Rubrik enthaltenen Doppelzahlen bedeuten

Parallelbestimmungen. Die Konzentrationen sind in Gramm-äquivalenten pro Liter angegeben.

Tabelle 1.

23° C.

Versuch Nr.	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CH ₃ COOH	Versuchs-anordnung	Abnahme von Thiosulfat
1	0·106	0·0238	0·0238	—	Nach 3 Minuten 0·00726
2				Ba Cl ₂ ·2 H ₂ O (Kahlbaum) ¹ 0·119 n.	0·01260
3				Ba Cl ₂ ·2 H ₂ O (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01375
4				Enthaltend 50 cm ³ des Filtrats nach Fällung von 50 cm ³ 1·0 n. Ba Cl ₂ mit 50 cm ³ 1·05 n. Na ₂ SO ₄	0·00717
5				0·238 n. Ba Cl ₂ + 0·238 n. Na ₂ SO ₄ = 0·238 n. Ba SO ₄ + 0·238 n. Na Cl	0·00717
49	0·0583	0·0572	0·095	—	Nach 4 Minuten 0·01358
50				Ba Cl ₂ ·2 H ₂ O (Kahlbaum) 0·238 n.	0·02620

¹ Hier, wie im folgenden: »Zur Analyse, mit Garantieschein«; »Schwermetalle 0«, d. h. laut Garantieschein weniger als 0·01 mg Schwermetalle in 10 g Substanz.

Tabelle 2.

24·5° C. H₂O₂: 0·103. Na₂S₂O₃: 0·0238. CH₃COOH: 0·0238.

Versuch Nr.	Versuchsordnung	Abnahme von Thiosulfat
6	—	Nach 3 Minuten
		0·00776
7	Ba Cl ₂ ·2 H ₂ O (Kahlbaum) 0·0095 n.	0·00905
8	» » 0·0476 n.	0·01190
9	» » 0·0952 n.	0·01350
10	» » 0·1904 n.	0·01460
11	» » 0·2856 n.	0·01555
12	» » 0·476 n.	0·01655
13	0·238 n. Ba Cl ₂ +0·252 n. Na ₂ SO ₄	0·00776

Tabelle 3.

24·2 bis 24·9° C.

Versuch Nr.	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CH ₃ COOH	Versuchsordnung	Abnahme von Thiosulfat
10	0·103	0·0238	0·0238	Ba Cl ₂ ·2 H ₂ O (Kahlbaum) 0·1904 n.	Nach 3 Minuten
					0·01460
14	0·109	0·0238	0·0238	Ba Cl ₂ ·2 H ₂ O (Merck) 0·190 n.	0·01560
15				Ba (NO ₃) ₂ (Kahlbaum) ¹ 0·190 n.	0·01530

¹ Gewöhnliche Marke.

Versuch Nr.	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CH ₃ COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat
16			0·0475	—	Nach 3 Minuten
					0·01315
17	0·109	0·0382		Ba(NO ₃) ₂ (Kahlbaum) ¹ 0·286 n.	0·02460
18			0·286	Ba(CH ₃ CO ₂) ₂ ² 0·286 n.	0·02320
19				—	Nach 2 Minuten
					0·00562
20	0·0952	0·0238	0·0238	BaCl ₂ ·2H ₂ O (altes inländisches Präparat) 0·0476 n.	0·00846
21				Ba(NO ₃) ₂ (Kahlbaum, ¹ altes Präparat) 0·0476 n.	0·00810
22			0·0476	Ba(CH ₃ CO ₂) ₂ ³ 0·0476 n.	0·00866

¹ Gewöhnliche Marke.

² Hergestellt durch Auflösen von Merck'schem Ba(OH)₂ in reiner Essigsäure.

³ Hergestellt durch Auflösen von Kahlbaum'schem reinstem BaCO₃ in reiner Essigsäure.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CH ₃ COOH	Versuchsanordnung	Abnahme von Thiosulfat	Temperatur t °C.
6	0·103	0·0238	0·0238	—	Nach 3 Minuten 0·00776	24·2 bis 24·9
23				NaCl 0·713 n.	0·00813	
10				BaCl ₂ ·2H ₂ O (Kahlbaum) 0·1904 n.	0·01460	
24				dtto +0·713 n. NaCl	0·01255	
32				NaCl 0·238 n.	0·00885	
33	NaNO ₃ 0·238 n.			0·00895	25·5	
14	BaCl ₂ ·2H ₂ O (Merck) 0·190 n.			0·01560		
25	0·109			dtto +0·238 n. NaCl	0·01470	
26				dtto +0·238 n. NaNO ₃	0·01420	24·2 bis 24·9
15				Ba(NO ₃) ₂ (Kahlbaum) 0·190 n.	0·01535	
27		dtto +0·238 n. NaCl	0·01440			
28		dtto +0·238 n. NaNO ₃	0·01380			

Versuch Nr.	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CH ₃ COOH	Versuchs-anordnung	Abnahme von Thio-sulfat	Temperatur t°C.
29					Nach 2 Minuten	
				NaCl 0·476 n.	0·00610	
30	0·0952	0·0238	0·0238	BaCl ₂ ·2H ₂ O ¹ 0·476 n.	0·01305	25·0
31				Ba(CH ₃ CO ₂) ₂ ² 0·0952 n.	0·00990	
34				—	Nach 4 Minuten 0·01435	
35	0·108	0·0381	0·0475	NaCl 0·286 n.	0·01415	23·2
36				ZnSO ₄ 0·286 n.	0·01415	
37				BaCl ₂ ·2H ₂ O (Kahlbaum) 0·286 n.	0·02610	
49				—	0·01358	
62	0·0583	0·0572	0·095	MgCl ₂ ·6H ₂ O (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01390	22·8

1 Wie bei Versuch Nr. 20.
2 Wie bei Versuch Nr. 18.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CH ₃ COOH	Versuchsordnung	Abnahme von Thiosulfat	Temperatur t °C.
40	0·0250	0·0238	0·0238	—	Nach 3 Minuten 0·00193	23·0
41				BaCl ₂ ·2H ₂ O (Kahlbaum) 0·238 n.	0·00454 0·00442	
42	—			0·00671		
43	0·099			BaCl ₂ ·2H ₂ O (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01365 0·01365 ¹	
44	0·0476	—		0·00433		
45		BaCl ₂ ·2H ₂ O (Kahlbaum) 0·238 n.		0·00882		
46		0·0250		—	0·00755	
47	0·109	0·100		BaCl ₂ ·2H ₂ O (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01380	
17		0·0382		Ba(NO ₃) ₂ (Kahlbaum) 0·286 n.	0·02460	
48	0·0437	0·0952		0·0475	0·02510	

¹ Die Lösung wurde erst 1¹/₄ Stunden nach dem H₂O₂-Zusatz mit Na₂S₂O₃ versetzt; die Zeitdauer des Zusammenbestehens von H₂O₂ und Bariumsalz in gemeinsamer Lösung ist mithin für die nachfolgende Reaktionsgeschwindigkeit ohne Belang, was von vornherein wegen einer allfällig langsam verlaufenden Reaktion zwischen H₂O₂ und Bariumsalz nicht sicher stand. In der Folge wurde der Na₂S₂O₃-Zusatz dem H₂O₂-Zusatz oft auch unmittelbar angeschlossen; vergl. p. 174.

Tabelle 6.

 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0·238 normal.

Versuch Nr.	H_2O_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Versuchsordnung	Abnahme von Thiosulfat	Temperatur $t^\circ\text{C}$.
3	0·106	0·0238	0·0238 n. CH_3COOH	Nach 3 Minuten	23
				0·01375	
38			0·0238 n. HCl	0·01380	
39			0·0475 n. HCl	0·01530	24·5

Tabelle 7.

Versuch Nr.	H_2O_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	HCl	Bariumsalz	Vorhandenes Thiosulfat cm^3 (rund) 0·1 n. Jodlösung	Temperatur $t^\circ\text{C}$.	Reaktionsvolum cm^3
63	0·097	0·0225	0·045	—	Nach 2 Minuten	26·4	111
					16·8		
64				0·9 n. BaCl_2	9·1		
65	rund 0·1	0·025	0·050	—	17·6		100
66					0·35 n. BaCl_2		
67	rund 0·09	0·0226	0·091	—	17·0	24·5	110
68					0·182 n. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		
69	rund 0·11	0·0278	0·110	—	Nach 1 Minute		90
					19·4		
70				0·110 n. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	17·2		

Tabelle 8.
23° C.

Versuch Nr.	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CH ₃ COOH	Versuchs- anordnung	Abnahme von		Verhältnis $\frac{\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}$
					Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O ₂	
					nach 10 Minuten		
51				—	0·0257	0·0220	1·17 : 1
52	0·0583	0·0572	0·095	BaCl ₂ ·2H ₂ O 0·238 n.	0·0386	0·0344	1·12 : 1
53				Ba(NO ₃) ₂ 0·238 n.	0·0377	0·0357	1·05 : 1

Die in den voranstehenden Tabellen enthaltenen Versuche geben, soweit sie ohne Gegenwart von (löslichen) Bariumsalzen, mit oder ohne anderweitigen Salzzusatz in essigsaurer Lösung durchgeführt sind, die folgenden mittleren Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf 25° C.¹

Versuch Nr.	$k = \frac{1}{t} \frac{\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m [\text{H}_2\text{O}_2]_{10m}}$
1.....	1·42
4.....	1·40
5.....	1·40
6.....	1·38
13.....	1·38
16.....	1·44
19.....	1·45
23.....	1·46
29.....	1·59
32.....	1·40
33.....	1·40
34.....	1·38
35.....	1·36
36.....	1·36
40.....	1·41
42.....	1·38
44.....	1·67
46.....	1·48
49.....	1·58
51.....	1·53
62.....	1·63
Mittel <i>k</i>	1·45

¹ Als Temperaturkoeffizient wurde 2·5 pro 10° angenommen.

Die so ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten stehen in befriedigender Übereinstimmung mit der von mir seinerzeit ermittelten Konstante 1·53, zumal wenn man bedenkt, daß hier einer Durchschnittsformel Anfangswerte zugrunde gelegt sind. Gemessen an diesen Versuchen, geht die erheblich beschleunigende Wirkung der Bariumsalze auf die Geschwindigkeit der $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion aus den angeführten Tabellen deutlich hervor. Der höchstens noch mögliche, durch die Reproduzierbarkeit und Gesetzmäßigkeit der gefundenen Beschleunigungen auch unter verschiedenen Titrationsverhältnissen allerdings schon an sich entkräftete Einwand, daß die beschleunigende Wirkung etwa an das Zusammenbestehen von Ba^{++} und J' -Ionen gebunden sei und erst in die Zeitdauer der Titration mit der ja stark jodidhaltigen Jodlösung falle, wird durch die beiden folgenden Versuche widerlegt, deren Verlauf nicht durch Titrierung, sondern durch Beobachtung der Zeitdifferenz bis zum völligen Ablauf der Reaktion verfolgt wurde; letzterer wurde mittels Zusatzes von Stärke und einer für den Nachweis der Ba^{++} -Wirkung offenbar belanglosen Spur Jodid durch Eintritt der Blaufärbung kenntlich gemacht.

26·5° C.

H_2O_2 : 0·086, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 0·0215, CH_3COOH : 0·086,
KJ : 0·00115.

Versuch Nr.	Versuchsanordnung	Eintritt der Bläuung nach Minuten	
		gefunden	berechnet
71	—	32'	33' ¹
72	0·86 n. BaCl	10·5'	—

Daß die Beschleunigung an das Kation, beziehungsweise nicht an das Anion geknüpft ist, erhellt einerseits aus der nicht nur qualitativ gleichartigen, sondern auch quantitativ

¹ Berechnet nach der für obige Temperatur gültigen Gleichung

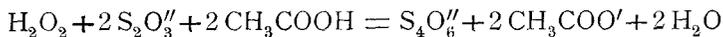
$$t = \frac{2 \cdot 3}{1 \cdot 76 ([\text{H}_2\text{O}_2] - [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]) - 0 \cdot 76 [\text{J}']}$$

$$\log \frac{(1 \cdot 76 [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] + 0 \cdot 76 [\text{J}']) ([\text{H}_2\text{O}_2] - [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3])}{0 \cdot 76 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{J}']}$$

(vergl. E. Abel, l. c.).

fast übereinstimmenden Beschleunigung, welche verschiedene Bariumsalze ausüben (Tabelle 3), und andererseits aus der fast völligen Einflußlosigkeit der entsprechenden Alkalisalze (Tabelle 4). Die erstgenannte Tatsache ist gleichzeitig ein Beweis, daß die Beschleunigung nicht, wie ich zunächst vermutet hatte, durch den Bariumsalzen etwa anhaftende, spurenweise Verunreinigungen, z. B. an Schwermetallen, bedingt sein kann. Dies geht insbesondere auch aus dem gleichen Verhalten derselben Bariumsalze verschiedener Provenienz (Tabelle 3) hervor sowie speziell aus den Versuchsreihen 1, 4, 5 (Tabelle 1) einerseits und 6 und 13 (Tabelle 2) andererseits, bei welchen letzteren Versuchen die Konzentration der Ba^{++} -Ionen, aller Voraussicht nach aber nicht auch die der allfälligen Verunreinigungen, durch Fällung als Sulfat äußerst herabgedrückt ist, und die denn auch keine Beschleunigung mehr zeigen.

Daß die durch Ba^{++} -Ionen beschleunigte Reaktion zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ denselben Bruttoverlauf nimmt wie die unkatalysierte Reaktion, die glatt zu Tetrathionat führt, ist unter anderem aus den in Tabelle 8 mitgeteilten Versuchen ersichtlich, bei denen neben der Thiosulfatabnahme auch die Wasserstoffsuperoxydabnahme bestimmt wurde; das Äquivalentverhältnis zwischen verbrauchtem Thiosulfat und verbrauchtem Wasserstoffsuperoxyd ist so nahe gleich 1:1, als es die Bestimmungsmethode¹ zuläßt, wodurch auch bei Gegenwart von Ba^{++} -Ionen die Bruttoreaktion



sichergestellt erscheint. Daß kein oder so gut wie kein² Sulfat entsteht, erkennt man auch daran, daß die Lösungen während der Reaktion zu Anfang völlig und auch späterhin fast ganz klar bleiben.

¹ In betreff der Bestimmungsmethode vgl. meine oben zitierte Arbeit. Vor Zusatz von Alkali wurden die Ba^{++} -Ionen durch Sulfat ausgefällt, um gewisse Komplikationen, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen zu werden braucht, zu vermeiden.

² $BaSO_4$ ist in Thiosulfatlösungen etwas löslich (L. Dobbin, J. Soc. Chem. Ind., 20 [1901], 218).

Die Kinetik dieser Katalyse ist aus dem hier vorliegenden Zahlenmaterial noch nicht mit voller Deutlichkeit zu ersehen. Die Beschleunigung nimmt, wie insbesondere Tabelle 2 zeigt, jedenfalls um sehr vieles langsamer zu als die Gesamtkonzentration an Bariumsalz. Ferner wird die Beschleunigung sowohl von der H_2O_2 - als von der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration beeinflusst, und zwar, soweit die Versuche Tabelle 5 einen Einblick gestatten, von beiden Komponenten in symmetrischer Weise. Wie nämlich aus den Versuchen 40 bis 47 hervorgeht, wächst — wenigstens bei der betreffenden Katalysatorkonzentration — die Beschleunigung bei gleichem H_2O_2 -Gehalt dem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Gehalt und bei gleichem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Gehalt dem H_2O_2 -Gehalt annähernd proportional; dies kommt auch in der ungefähren Konstanz der nachstehenden Zahlenreihe zum Ausdruck, in der sich für $\text{BaCl}_2 = 0.238$ n. der Quotient aus Beschleunigung pro Minute und dem Produkt aus mittlerer Thiosulfat- und Wasserstoffsuperoxydkonzentration berechnet findet, wobei die H_2O_2 - und die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration je im Verhältnis von etwa 1:4 variiert wurde.

Versuch Nr.	$\frac{1}{t} \frac{[\text{Beschleunigung}]}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m [\text{H}_2\text{O}_2]_m}$
3.....	1.30
41.....	1.70
43.....	1.47
45.....	1.64
47.....	1.24
50.....	1.20
Mittel	1.43.

Die angegebene Ba^{++} -Konzentration bewirkt also fast genau eine Verdoppelung der Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion.

Diese Symmetrie in bezug auf H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wird fernerhin besonders deutlich aus den Versuchen 17 und 48 (Tabelle 5), die bei sehr verschiedenen Einzelkonzentrationen der Komponenten, aber bei gleichem Konzentrationsprodukt $[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ quantitativ gleiche Beschleunigung zeigen.

Von der H^+ -Ionenkonzentration scheint die Beschleunigung nicht erheblich abhängig zu sein; dies ist zunächst aus Tabelle 6

zu ersehen, in der jedoch die allerdings nur geringfügige Beschleunigung, welche die H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion durch H^+ -Ionen erfährt,¹ von der Ba^{++} -Ionenwirkung nicht geschieden ist. Da nun aber gerade dem Säureeinfluß auch schon in qualitativer Hinsicht in bezug auf die Frage nach dem diese Katalyse veranlassenden Zwischenkörper Bedeutung zukommt, so finden sich in Tabelle 7 einige Vergleichsversuche zusammengestellt, die die starke katalysierende Wirkung der Bariumsalze auch in stark salzsaurer Lösung, losgelöst von dem spezifischen H^+ -Ioneneinfluß, veranschaulichen. Wegen der unter diesen Verhältnissen bekanntlich beschleunigt eintretenden Zersetzung des Thiosulfats mußte die Beobachtung unter Einhaltung möglicher Präzision auf 1 bis 2 Minuten beschränkt bleiben.

Über den möglichen Mechanismus dieser Katalyse ist im Grunde genommen schon in den einleitenden Worten das Erforderliche gesagt worden; aber gerade weil hier eine immerhin auf einer Hypothese beruhende Voraussicht scheinbar eine experimentelle Bestätigung gefunden hat, erscheint doppelte Vorsicht bei der Kritik der Versuchsergebnisse geboten, und es mag daher auch hier besonders angemerkt sein, daß sich selbstverständlich noch mehrfache andere Annahmen zur Deutung dieser Katalyse finden lassen. Zunächst könnte man an eine einfache Neutralsalzwirkung denken, die sich aber dann schon in recht geringer Konzentration (0.0095 aeq. norm. BaCl_2 , Tabelle 2) bemerkbar machen würde, und die weder von Alkalisalzen² noch beispielsweise von MgCl_2 ³ noch auch von Schwermetallsalzen wie ZnSO_4 (Tabelle 4) — zumindest selbst bei viel erheblicherer Konzentration in keinem die Versuchsfehler überschreitenden Ausmaße — geteilt wird; auch erschiene es in dieser Beziehung wohl sehr auffallend, daß eine solche Neutralsalzwirkung der

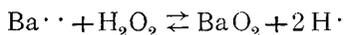
¹ E. Abel, l. c.

² Auch die Jodide und Acetate der Alkalien zeigen, wie frühere Versuche dargetan haben, eine solche Beschleunigung nicht.

³ Ein anderes Präparat MgCl_2 (unbekannter Herkunft) gab eine geringe Beschleunigung, vielleicht von einer Verunreinigung herrührend.

Bariumsalze durch Zusatz von Alkalisalzen nicht nur nicht erhöht, sondern deutlich herabgesetzt wird, wie dies die Versuche 10 und 24, 14, 25 und 26, 15, 27 und 28 (Tabelle 4) zeigen.¹

Nimmt man andererseits nach vielfacher Analogie auch hier Katalyse auf dem Wege über Zwischenreaktionen an, so könnte zunächst an BaO_2 als Zwischenkörper gedacht werden, der infolge des Gleichgewichtes



auch in saurer Lösung in einer gewissen, wenn auch nur äußerst kleinen Konzentration zugegen sein kann, beziehungsweise zugegen sein muß; da diese durch $\text{H}\cdot$ -Ionen sehr stark herabgedrückt wird, so wäre eine starke Abhängigkeit der Beschleunigung vom Säuregehalt, zwar wegen der Verschiedenartigkeit von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsphänomenen nicht mit Notwendigkeit, aber mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Eine Diskussion der mitgeteilten Versuche zeigt indessen, daß selbst bei Variierung der $\text{H}\cdot$ -Ionen um mehr als das Tausendfache die Beschleunigung zumindest der Größenordnung nach unverändert bleibt; dies scheint für die Rolle des BaO_2 als Zwischenkörper wohl nicht zu sprechen; auch halte ich es für wenig plausibel, daß — bezogen auf gleiche Konzentrationen — Bariumsuperoxyd ungeheuer viel rascher oxydierend wirken sollte als Wasserstoffsuperoxyd.

Des weiteren könnten trotz des sauren Charakters der Lösungen etwa BaO_2 -ähnliche Verbindungen als Zwischenkörper in Betracht gezogen werden, Anlagerungsverbindungen zwischen H_2O_2 und $\text{Ba}\cdot\cdot$ -Ionen oder zwischen H_2O_2 und undissoziiertem BaCl_2 ,² etwa in Analogie zu Verbindungen der Bruttozusammensetzung $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ (denen freilich wohl mehr

¹ Zugunsten einer etwa eine »Veränderung des Lösungsmittels« bedingenden Katalysatorwirkung braucht auch der Umstand nicht zu sprechen, daß der Katalysator die Ordnung einer polymolekularen Reaktion in bezug auf jede der Reaktionskomponenten unverändert läßt; es lassen sich sehr wohl Zwischenreaktionen denken, die in ihrem Bruttoergebnis die äußere Form der Geschwindigkeitsgleichung der unkatalysierten Reaktion nicht tangieren.

² Vergl. z. B. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, II, 1, p. 89.

der Charakter $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zukommt), wie diese z. B. nach de Forcrand¹ bei Zusatz verschiedener Mengen von H_2O_2 zu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösungen entstehen und die, wie Forcrand auf Grund thermochemischer Messungen schließen zu können glaubt, in genügender Verdünnung auch in — alkalischen — Lösungen existent sein sollen.²

Unbeschadet dieser oder ähnlicher Annahmen, die, sollen sie nicht bloß ad hoc aufgestellt sein, noch anderweitiger Begründung bedürften, wird aus der in Rede stehenden Katalyse, unter der Voraussetzung einer Zwischenreaktionskatalyse, wohl jedenfalls auf die mögliche Rolle des Bariums »als Sauerstoffüberträger« in saurer Lösung geschlossen werden müssen; dieser Rolle scheint mir unter den hier vorliegenden Versuchsverhältnissen am ungezwungensten durch die Annahme eines Wertigkeitswechsels der $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$ -Ionen entsprochen zu werden.

Räumt man nun aber die Möglichkeit der Existenz anderer als zweiwertiger Bariumionen in wässriger Lösung ein, so wäre sowohl die Abladung zu einwertigem Ion (mit Rücksicht auf die von Guntz³ dargestellten einwertigen Bariumverbindungen) als die Aufladung zu vierwertigem Ion in Erwägung zu ziehen. In ersterem Falle würde sich die maßgebende Zwischenreaktion⁴ zwischen Bariumionen und Thiosulfat, in letzterem Falle zwischen Bariumionen und Wasserstoffsuperoxyd abspielen. Nur für diesen letzteren Fall stand zu erwarten, daß die katalytische Funktion der $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$ -Ionen, die durch H_2O_2 zu $\text{Ba}^{\cdot\cdot\cdot}$ -Ionen aufoxydiert würden, nicht auf die Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion beschränkt bleibt, sondern

¹ Compt. rend., 130 (1900), 716.

² Bariumsuperoxydhydrat ist in Wasser etwas löslich; $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ scheint als wohldefinierte Verbindung nur in fester Form bekannt zu sein.

³ L. c.

⁴ Zeitlich maßgebend wäre aber nach obigen Befunden sowohl die Oxydations- als die Reduktionsreaktion. Die bisherigen Resultate ließen sich so deuten, daß die Geschwindigkeit der katalysierenden Reaktion proportional ist der Thiosulfatkonzentration und der Konzentration des betreffenden Zwischenkörpers, welcher letzterer selbst wieder der H_2O_2 -Konzentration und einer niedrigeren als der ersten Potenz des Bariumsalzgehaltes proportional wäre.

sich auch auf andere Wasserstoffsperoxydreaktionen erstrecken wird. Von dieser Erwägung ausgehend, wurden die folgenden Versuche mit Ba^{++} -Ionen als Katalysator der bekannten H_2O_2 -J⁻-Reaktion in essigsaurer und salzsaurer Lösung ausgeführt.

Tabelle 9.

25·8°. H_2O_2 : 0·109. KJ: 0·0476. CH_3COOH : 0·0476.

Versuch Nr.	Versuchsordnung	Entwickeltes Jod nach 3 Minuten
54	—	0·01038 0·01028
55	NaCl 0·238 n.	0·01020
56	NaCl 0·476 n.	0·01045
57	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Kahlbaum) 0·238 n.	0·01228
58	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Kahlbaum) 0·476 n.	0·01330

Tabelle 10.

24·2°. H_2O_2 : 0·103. KJ: 0·038.

Versuch Nr.	CH_3COOH	Versuchsordnung	Entwickeltes Jod nach 4 Minuten
59	0·0475	—	0·00847
60		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Merck) 0·286 n.	0·01038
61	0·143	$Ba(CH_3CO_2)_2$ ¹ 0·143 n.	0·01009

¹ Hergestellt wie zu Versuch Nr. 22.

Tabelle 11.

26·5°.

Versuch Nr.	H ₂ O ₂	KJ	HCl	Versuchsanordnung	Entwickeltes Jod
71	rund 0·10	0·04	0·015	—	Nach 3 Minuten 0·0110
72				BaCl ₂ ·2 H ₂ O (Kahlbaum) 1·0 n.	0·0152
73		0·02	0·02	—	Nach 2 Minuten 0·0044
74				BaCl ₂ ·2 H ₂ O (Kahlbaum) 1·0 n.	0·0064

Versuche 54 und 59, die ohne Bariumsalz in essigsaurer Lösung durchgeführt sind, geben als mittlere Geschwindigkeitskonstante, bezogen auf 25°, berechnet nach der bekannten Kinetik dieser Reaktion, 0·76, beziehungsweise 0·72, in genügender Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte 0·66. NaCl-Zusatz (Tabelle 9), der auch hier wieder als Nachweis einer allfälligen Anionen- oder Neutralsalzwirkung dienen sollte, ist ohne Einfluß; hingegen beschleunigen in der Tat Bariumionen auch diese Reaktion auf das deutlichste, und zwar ist auch hier die Beschleunigung, wie insbesondere aus Tabelle 11, Versuche 73 und 74 hervorgeht, selbst in erheblich salzsaurer Lösung¹ noch ausgeprägt vorhanden. Unter diesen Umständen ist diese Beschleunigung wohl mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auf denselben Zwischenkörper zurückzuführen wie die der Thiosulfatreaktion; im Sinne meiner früheren Aus-

¹ Bei einer weiteren Steigerung der HCl-Konzentration tritt die Ba⁺⁺-Ionenkatalyse nicht mehr deutlich genug hervor, da sie gegenüber der stark beschleunigenden Wirkung, die die H⁺-Ionen auf die Jodentwicklung ausüben, relativ zurücktritt.

föhrungen wäre dieser Zwischenkörper, als Produkt eines Umsatzes zwischen H_2O_2 und Ba^{++} -Ionen, vierwertiges Bariumion.

Ob diese Annahme in der Tat zutrifft, saure, Ba^{++} -haltige H_2O_2 -Lösungen also vierwertige Ba^{++++} -Ionen, wenn auch in verschwindender Konzentration, enthalten, die durch Reduktionsmittel ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{J}'$) zu Ba^{++} reduziert, durch H_2O_2 intermediär nachgeliefert werden, sollen die weiteren, auch auf andere Reaktionen sich erstreckenden Untersuchungen, die bereits in Angriff genommen sind, zeigen; erwähnen möchte ich hier nur noch, daß, soweit meine vorläufigen Versuche bisher reichen, auch Ca^{++} - und Sr^{++} -Ionen die Wasserstoffsperoxyd-Thio-sulfatreaktion katalysieren,¹ und daß sich auch hier wieder ein auffälliger Parallelismus zwischen dieser und der Wasserstoff-speroxyd-Jodionenreaktion zeigt.

¹ Die Versuche werden auch auf andere Salze ausgedehnt.