

Katalytische Studien. III

von

E. Abel.

Katalytische Reaktionsablenkung

von

E. Abel und G. Baum.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dezember 1912.)

Inhalt: Vorbemerkung. *A.* Einleitung und historische Übersicht. *B.* Untersuchungsmethoden; I, II. *C.* Stöchiometrie der H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion bei Gegenwart von Molybdänsäure. *D.* Gegenseitige Unabhängigkeit der zu Tetrathionat und zu Sulfat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. *E.* Kinetik der abgelenkten Reaktion; I. Ordnung in bezug auf H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; II. Abhängigkeit von der MoO_3 -Konzentration; III. Rolle der H^+ -Ionen. *F.* Mechanismus der Reaktionsablenkung. *G.* Zusammenfassung der Ergebnisse.

Vorbemerkung.

Als Grundlage für katalytische Studien schien mir die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thio-sulfat, über deren Bruttoverlauf und Kinetik ich vor einiger Zeit berichtet habe,¹ in mehrfacher Beziehung besonders geeignet, da sie verschiedentliche Fälle katalytischer Wirksamkeit zu realisieren erlaubt, die in solcher Durchsichtigkeit und theoretischer Beherrschbarkeit nicht eben häufig sind. Zunächst war es, wie ich bereits in meiner ersten Mitteilung einleitend erwähnte und im Laufe derselben ausführlich darlegte, die

¹ Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl.; 116, Abt. IIb, Juli 1907.

Voraussicht, ein Beispiel einer streng vorausberechenbaren katalytischen Beschleunigung verwirklichen zu können, die zu einer näheren Untersuchung dieser Reaktion anregte; auf der anderen Seite stand zu erwarten, daß sich in der Kupferkatalyse der genannten Reaktion ein eigentümlicher Fall eines hitzeunbeständigen, irreversibel koagulierbaren anorganischen Katalysators werde aufdecken und so ein anorganisches Modell zum analogen Verhalten organischer, beziehungsweise organisierter Enzyme und Fermente werde schaffen lassen; über diese Untersuchung, deren Ergebnisse in der Tat den Erwartungen entsprachen, werde ich in einer nächsten Mitteilung berichten. Inzwischen konnte ich zeigen,¹ daß sich die Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfatreaktion als Oxydationsvorgang — nicht am wenigsten infolge ihrer strengen Reproduzierbarkeit, leichten Verfolgbarkeit und ihres in bequemem Zeitmaße vor sich gehenden Verlaufes — auch nach einer von vornherein nicht vermuteten Richtung unter Umständen besonders geeignet erweist, nämlich zur gelegentlichen Auffindung der katalytischen Wirksamkeit von Ionen, die — nach der wohl ungezwungensten Deutung — auf dem Zwischenwege abwechselnder Oxydation und Reduktion zu katalysieren vermögen. Auch läßt sich an der Hand der genannten Reaktion die additive Hintereinanderschaltung mehrerer Katalysatoren gut belegen. Schließlich glückte es, einen Katalysator ausfindig zu machen, der auf die Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd ablenkend wirkt, so daß letztere nun auch für diesen in der anorganischen Chemie seltenen Fall ein theoretisch durchsichtiges Beispiel und gleichzeitig auch in dieser Beziehung ein Modell für scheinbare Besonderheiten der Fermentwirksamkeit zu geben vermag; die Untersuchung dieser Ablenkung bildet den Gegenstand dieser und der nachfolgenden Mitteilung.

E. A.

¹ Katalytische Studien. II. Bariumionenkatalyse. Vorläufige Mitteilung. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-nat. Kl.; 121, Abt. IIb, Oktober 1912.

A. Einleitung und historische Übersicht.

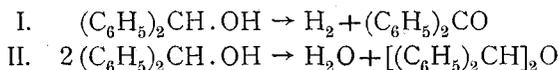
Eine Statistik der Untersuchungen über Katalyse im homogenen System führt zu dem Ergebnisse, daß die Mehrzahl der Fälle, in denen wir bisher einen tieferen Einblick in die Zeitgesetze katalytischer Reaktionen erhalten konnten, die Existenz von Zwischenverbindungen teils sicherstellen, teils in hohem Grade wahrscheinlich machen. So verfrüht, ja vielleicht so verfehlt es nun zwar wäre, auf Grund dieser Tatsache die Gesamtheit der katalytischen Erscheinungen von vornherein auf Zwischenreaktionskatalyse zurückzuführen, so wird auf der anderen Seite eine durch einen Katalysator bewirkte Abänderung des Reaktionsverlaufes durchaus in den Bereich der Erwartung fallen; denn Zwischenreaktionskatalysen werden im allgemeinen schon aus formal-mathematischen Gründen nach dem Superpositionsgesetze zu einem gegenüber der unkatalysierten Reaktion veränderten Zeitgesetze führen, wodurch eine andersartige Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den einzelnen Reaktionskomponenten, also eine Änderung der Reaktionsordnung bedingt ist. Seitdem der erste derartige Fall bekanntlich durch Brode¹ aufgezeigt worden war, häuften sich denn auch in der Folge die Beobachtungen, nach denen ein Katalysator die Ordnung der Reaktion wesentlich beeinflusste. Aber noch in einer prinzipiell andersartigen Richtung, auf die gelegentlich schon Berzelius² hingewiesen hatte, werden Katalysatoren Reaktionsabänderungen herbeiführen können, indem sie — insbesondere bei ihrer Wirksamkeit auf dem Wege über Zwischenreaktionen — die Voraussicht und die Möglichkeit eröffnen, katalytisch nicht nur die Reaktionsbahn, also den Reaktionsmechanismus, sondern auch das Reaktionsziel, also das Reaktionsprodukt, zu modifizieren; ist der erstere Einfluß ein mehr interner, nur durch

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 37 (1901), 257.

² Vgl. W. Ostwald (Verhandl. der Gesellsch. deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg, 1901), der in seinem bekannten Vortrage »Über Katalyse« die Möglichkeit einer katalytischen Beeinflussung von Reaktionsprodukten bereits deutlich betonte, ohne aber damals durchsichtige Beispiele hierfür erbringen zu können.

kinetische Zeitversuche ermittelbarer, so ist der letztere schon durch chemische Bruttoanalyse feststellbar. Freilich ist für diese Möglichkeit notwendige Voraussetzung,¹ daß die Ausgangsstoffe so beschaffen sind, daß aus ihnen überhaupt verschiedene Reaktionsprodukte entstehen können, daß also zwischen den Ausgangsstoffen und den theoretisch (energetisch) stabilen Endprodukten praktisch stabile Zwischenverbindungen existent sind oder, atomistisch gesprochen, daß eine gewisse »Trägheit der Atomverbindungen«² besteht. Da diese Voraussetzung in weitestgehendem Maße insbesondere in der organischen Chemie erfüllt ist, so werden Fälle katalytischer Reaktionsablenkungen in erster Linie auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen möglich und häufig sein, und in der Tat sind speziell aus der organischen Chemie derartige Beobachtungen vielfach bekannt geworden.

Reiset und Millon³ waren wohl die ersten, welche den verschiedenartigen Verlauf von Zersetzungen organischer (und auch anorganischer) Stoffe in Gegenwart verschiedenartiger »Kontaktsubstanzen« wahrnahmen, und mit dem Ausbau der organischen Chemie mehrten sich späterhin die Fälle ähnlicher katalytischer Beeinflussungen. So fanden, um nur die markantesten Beispiele herauszugreifen, Knoevenagel und Heckel,⁴ daß von den beiden möglichen Spaltungen des Benzhydrols nach den Gleichungen



die Zersetzung bei Anwesenheit von Palladiummohr (insbesondere gegen 290°) so ausschließlich nach I vor sich geht, daß die Benzophenonbildung unter geeigneten Bedingungen als monomolekular verlaufend nachgewiesen werden konnte; unter dem Einflusse von Kupferpulver hingegen findet bei niedriger Temperatur (210 bis 220°) vorwiegend Bildung von Benz-

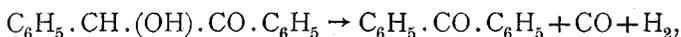
¹ Vgl. E. Abel, Vortrag a. d. XIX. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, 18 (1912), 705.

² Van't Hoff, *Ansichten über die organische Chemie*, Braunschweig, 1881.

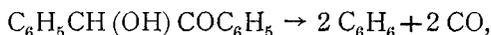
³ *Compt. rend.*, 16 (1843), 1190.

⁴ *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, 36 (1903), 2816, 2823.

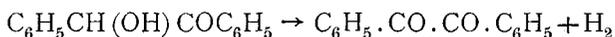
hydroläther nach II statt, während bei höherer Temperatur (290°) die Zersetzung gleichzeitig nach I und II — unter Bildung von Nebenprodukten — erfolgt; es kommt also, je nach der Natur des Katalysators, demselben gleichsam eine auswählende Funktion zu, wobei Cu hauptsächlich in jener Richtung wirkt, in der die Reaktion auch unkatalysiert (beim Siedepunkt des Benzhydrols¹) vor sich geht. Ähnlich fand Knoevenagel im Verein mit Tomaszewski,² daß Palladiummohr den Zerfall von Benzoin bei hoher Temperatur, abgesehen von der sowohl mit Pd als mit Pt eintretenden Benzophenonspaltung nach der Bruttogleichung



in ganz besonderem Maße in der Richtung der Benzolspaltung leitet nach der Bruttoreaktion



während Pt die Benzilspaltung



begünstigt, eine Reaktionsverschiedenheit, die sich insbesondere in der Zusammensetzung der entwickelten Gase durch das Vorwalten (bei Pd), beziehungsweise durch das Zurücktreten (bei Pt) von CO neben H₂ kundgibt. Auch auf den Zerfall des symmetrischen β-Diphenylbernsteinsäurenitrils bei hohen Temperaturen wirkt Palladiummohr ablenkend ein; neben den Zerfallsprodukten α-Phenylzimtsäurenitril und Blausäure entsteht bei Gegenwart von Pd auch Dicyanstilben und Benzylcyanid.³

Ein weiteres Beispiel für die katalytische Beeinflussung der Reaktionsprodukte ist die Rolle, die Katalysatoren unter Umständen bei Bildung bestimmter Stellungsisomere spielen; so begünstigt Quecksilber bei Sulfurierung von Anthrachinon ganz wesentlich die Bildung der α-Säure, während unter sonst

¹ Linnemann, Lieb. Ann., 133 (1865), 1; vgl. auch Nef, Lieb. Ann., 298 (1897), 202.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 36 (1903), 2829.

³ E. Knoevenagel und B. Bergdolt, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36 (1903), 2861; vgl. auch Ber. der Deutschen chem. Ges., 36 (1903), 2857, und Knoevenagel und Fuchs, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36 (1903), 2848.

gleichen Verhältnissen, aber mit Ausschluß von Hg, fast ausschließlich die β -Sulfosäure entsteht; Nitrierung und wohl auch andere Substitutionsprodukte des Anthrachinons werden in ähnlicher Weise beeinflusst.¹

Mannigfaltige Fälle, in denen Katalysatoren auf die Gestaltung organischer Reaktionen maßgebend einwirken, haben insbesondere W. Ipatiew² und seine Mitarbeiter in ihren umfangreichen Experimentaluntersuchungen über pyrogenetische Kontaktreaktionen organischer Verbindungen und über katalytische Reduktionen bei hohen Temperaturen und Drucken aufgezeigt; auch von Sabatier, Senderens, Mailhe, Bouveault u. a. stammen mehrfache Hinweise³ auf ähnliche Erscheinungen, doch haben alle diese Arbeiten weit mehr die präparative als die physikalisch-chemische und kinetische Seite der Frage im Auge und befassen sich demgemäß nicht so sehr mit den Gesetzen der isothermen Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionsprodukte als vielmehr mit deren Identifizierung und praktischer Ausbeute. Einige von G. Woker⁴ mitgeteilte Beobachtungen scheinen gleichfalls hierher zu gehören.⁵

Eine der durchsichtigsten und jedenfalls eine der ersten Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie, die — vom physikalisch-chemischen Standpunkte — der Theorie der

¹ K. Holdermann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 39 (1906), 1250; daselbst auch weitere Literaturangaben.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 34 (1901), 596, 3579; 35 (1902), 1047, 1057; 36 (1903), 1990, 2003, 2014, 2016; 37 (1904), 2961, 2986; 40 (1907), 1270, 1281, 1827; 41 (1908), 993, 996, 999, 1001; 42 (1909), 2089, 2092, 2097; 43 (1910), 3383, 3387, 3546; 44 (1911), 2987, 3459, 3461.

³ Compt. rend., 146 (1908), 125, 1211; 147 (1908), 106; 148 (1909), 227, 927; Ann. Chim. Phys. [8], 4 (1905), 433; Bull. Soc. Chim. Paris, [3], 33 (1905), 1; [4], 3 (1908), 117; vgl. auch Chem. Zeitg., 29 (1905), 462; 32 (1908), 229; Zeitschr. f. angew. Chemie, 23 (1910), 145.

⁴ »Die Katalyse«, p. 205 f. Stuttgart, F. Enke, 1910.

⁵ Eine erschöpfende Literaturübersicht ist nicht beabsichtigt und wird auch durch den Umstand erschwert, daß viele der diesbezüglichen Beobachtungen sich in Publikationen organisch-präparativen Inhalts eingestreut finden; auch ist gegebenenfalls oft schwer zu entscheiden, ob in der Tat eine katalytische Ablenkung der Reaktionsbahn vorliegt.

Erscheinung gilt, ist die von A. Slator,¹ welcher sehr richtig bemerkt, daß, da Ausbeute und Produkte einer Reaktion mit der Geschwindigkeit derselben in engem Zusammenhange stehen, eine Untersuchung nebeneinander verlaufender Reaktionen hauptsächlich eine kinetische Untersuchung ist; es sei klar, daß Katalysatoren, die nur bestimmte Reaktionen beschleunigen können, großen Einfluß auf die relative Menge der Reaktionsprodukte, d. h. die Ausbeute ausüben können. Von diesem Gesichtspunkte aus untersuchte er die chemische Dynamik der Einwirkung von Chlor auf Benzol² unter dem Einflusse verschiedener Katalysatoren (Zinntetraiodid, Eisenchlorid, Jodchlorid) und des Lichtes und fand, daß im Hinblick auf die beiden in Betracht kommenden Chlorreaktionen (Chlorsubstitution, C_6H_5Cl , und Chloraddition, $C_6H_6Cl_6$) die beiden erstgenannten Katalysatoren nur zur Substitution, Licht bloß zur Addition, Jodchlorid aber sowohl zum Substitutions- als zum Additionsprodukt, und zwar in einem unter verschiedenen Bedingungen fast konstanten Verhältnis führen; ein näherer Einblick in die hier offenbar auftretenden Zwischenkörper und Zwischenreaktionen ließ sich allerdings nicht gewinnen.

Streng genommen nicht eigentlich in die Gruppe der katalytischen Reaktionsablenkungen gehörig, letzteren aber nicht unähnlich ist die von G. Bredig und P. F. Ripley³ beobachtete Ablenkung des durch H^+ -Ionen, z. B. durch HCl, katalysierten Zerfalles des Diazoessigesters unter Stickstoff- und Glykolsäureesterbildung in die Richtung des Zerfalles unter Stickstoff- und Chloressigesterbildung, welche Ablenkung indessen unter stöchiometrischem Verbrauch des Katalysators erfolgt. Auch die von Fenton und Jones⁴ beobachtete Spaltungsveränderung, die das Hydrazon der Oxalessigsäure je nach der Konzentration der anwesenden H^+ -Ionen erleidet, kann

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 45 (1903), 513; Journ. Chem. Soc., 33 (1903), 729.

² Vgl. auch Hollemann, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 18, 267; 19, 79, 188, 364; 20, 206, 352.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 40 (1907), 4015.

⁴ Journ. Chem. Soc., 79 (1901), 91; Proc. Chem. Soc., 1901, 24; Proc. Camb. Phil. Soc. [2], 11 (1902), 108.

höchstens nur im erweiterten Sinne den hier in Rede stehenden Erscheinungen zugerechnet werden. Wohl aber muß die aus dem Bredig'schen Laboratorium stammende schöne Untersuchung von K. Fajans¹ über stereochemische Spezifität der Katalysatoren hierher gezählt werden, da die von diesem Forscher realisierte optische Aktivierung durch Katalyse von unserem Gesichtspunkte aus offenbar gleichbedeutend ist mit einer Ablenkung des »normalen« (in optisch inaktiven Lösungsmitteln vor sich gehenden) Reaktionsverlaufes.^{2 3}

In dieses Kapitel willkürlicher Reaktionsbeeinflussung durch passende Katalysatorenwahl gehört schließlich, insbesondere innerhalb der Chemie der Kohlehydrate und Eiweißstoffe, das ganze große Gebiet der Reaktionen, die an die Gegenwart eigentümlicher Fermente und Enzyme geknüpft sind, deren Spezifität eine so weitgehende ist, daß fast jedem einzelnen dieser Katalysatoren eine ganz bestimmte Bruttoreaktion zugeordnet ist. Ihrer etwa durch »organisierte« Struktur bedingten Besonderheiten wurden sie durch die bekannten Arbeiten Bredig's und seiner Schule größtenteils entkleidet, dennoch aber erscheint es willkommen, ähnliche katalytische Wirkungsweisen auch in Fällen aufdecken zu können, in denen sich Kinetik und Mechanismus der Teilreaktionen möglichst detailliert feststellen lassen; denn bei Fermentreaktionen sind wir, vorzugsweise infolge unserer Unkenntnis der chemischen (und wohl auch der physikalischen) Natur des Katalysators, wohl noch in keinem einzigen Falle über die Art der Zwischenreaktionen und über den Mechanismus der Katalyse mit hinreichender Sicherheit orientiert.

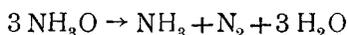
¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 73 (1910), 25.

² Ob die vielfachen Abänderungen des Reaktionsverlaufes bei Variierung des Mediums, z. B. bei Übergang von alkalischer zu saurer Lösung, als katalytische Ablenkungen anzusehen sind, wird unter Umständen nur Geschmacksache sein, ein prinzipieller Einwand dürfte häufig kaum erhoben werden können.

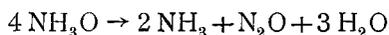
³ Während der Korrektur dieser Arbeit erschien, gleichfalls aus dem Bredig'schen Laboratorium, eine weitere Untersuchung über optische Aktivierung durch Katalyse (H. J. M. Creighton, Zeitschr. f. physik. Chemie, 81 [1913], 543), in der die katalytische Natur der Aktivierung besonders deutlich hervortritt.

Der Versuch einer derartigen »Abbildung« enzymatischer Prozesse in der gekennzeichneten Richtung wird sich insbesondere in der Chemie des Kohlenstoffes fernliegenden Gebieten, also innerhalb der anorganischen Chemie, empfehlen, einmal aus Zweckmäßigkeitsgründen, weil hier gegebenenfalls die Zahl der möglichen Zwischenreaktionen im allgemeinen denn doch beschränkter und diese selbst zugänglicher sind, dann aber auch, weil ein anorganisches Modell einer Fermentwirkung im Hinblick auf ältere Anschauungen die doch nur sekundäre Bedeutung der organischen Beschaffenheit der Fermente in ein besonders helles Licht setzt.

Die Zahl der bisher bekannt gewordenen Fälle katalytischer Ablenkungen in der anorganischen Chemie ist unseres Wissens eine recht geringe.¹ So fand Tanatar,² daß das bei der Zersetzung von Hydroxylamin in wässrig-alkalischer Lösung



nur als Nebenprodukt³ auftretende Stickoxydul bei Gegenwart von Platinschwarz zum Hauptprodukt wird, indem dann die Reaktion



in den Vordergrund tritt und den Stickstoffzerfall weitgehend zurückdrängt; da keine kinetischen Versuche angestellt wurden, ließ sich ein klares Bild über den Reaktionsmechanismus nicht gewinnen.⁴ Auch das Chlorid des Hydroxylamins, das Monochloramin NH_2Cl , ist in alkalischer Lösung, einerseits unter Stickstoff-, andererseits unter Hydrazinbildung, verschiedenlicher Zersetzungen fähig, deren gegenseitiges Ausmaß sich durch mannigfache Katalysatoren weitgehend variieren läßt

¹ Vgl. auch Anmerkung 5, p. M 430 [S 1388].

² Zeitschr. f. physik. Chemie, 40 (1902), 475.

³ Berthelot, Ann. Chim. Phys., [5], 10 (1877), 433; [6], 21 (1890), 384.

⁴ Die von demselben Autor untersuchten, verschiedenen Reaktionsrichtungen, in denen sich Hydrazin zersetzen kann (Zeitschr. f. physik. Chemie, 41 [1902], 37), sind nicht eigentlich an die Verschiedenheit des Katalysators, sondern an die Verschiedenheit des Reaktionsmediums geknüpft (vergl. Anm. 2, p. M 432 [S 1390]).

(Raschig¹). An der Zersetzung von Ammoniumnitrat hatten schon Reiset und Millon² die reaktionsbeeinflussende Wirksamkeit verschiedener Kontaktsubstanzen (Platin, Bimsstein usw.) konstatieren können.

Daß diese Fälle, die gleichfalls weit mehr nach der qualitativ-präparativen als nach der quantitativ-theoretischen Seite untersucht sind, merkwürdigerweise nur Stickstoffverbindungen betreffen, hat G. Woker³ zu der Bemerkung veranlaßt, daß insbesondere diese häufig die Tendenz zu haben scheinen, nach zwei verschiedenen Reaktionsgleichungen zu zerfallen, doch wird man hierin wohl kaum mehr als einen Zufall erblicken dürfen. Jedenfalls liegt der Grund für die relative Seltenheit selektiver Katalysatoren auf anorganischem Gebiete nicht einseitig in der Beschaffenheit des — um einen in der Fermentchemie geläufigen Ausdruck zu gebrauchen — anorganischen »Substrats«, sondern bei der Mannigfaltigkeit der möglichen Kombinationen und dem Mangel an theoretischen Richtlinien gewiß ebenso sehr in der nicht eben großen Wahrscheinlichkeit der Auffindung gerade für den betreffenden Fall geeigneter »spezifischer anorganischer Fermente«; erst mit der Möglichkeit der Vorhersage der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten aus der Natur der Reaktionskomponenten würde dies anders werden.

Die nachfolgende Untersuchung gibt ein Beispiel katalytischer Reaktionsablenkung für ein der Schwefelgruppe angehöriges System. Hier liegt im Hinblick auf die Vielgestaltigkeit der Thiosäuren die Möglichkeit eines solchen Verhaltens bei ihrer Oxydation von vornherein vor. Als daher der eine von uns⁴ gelegentlich der Oxydation von H_2O_2 durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei Gegenwart von Molybdänsäure (und Jodionen) einen vom normalen auffallend abweichenden Reaktionsverlauf wahrnahm, schien ein näheres Studium dieser durch spurenweisen Zusatz hervorgerufenen Reaktionsveränderung, bei welcher Ursache

¹ Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte, 1907, II, 1, p. 120.

² L. c.

³ L. c., p. 193.

⁴ E. Abel, l. c.; vgl. auch Vortrag auf der XIX. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, l. c.

und Wirkung in eigenartigem Mißverhältnisse stand, wünschenswert und wurde schon damals in Aussicht gestellt. Die Untersuchung, die aus mehrfachen Gründen nur verzögert in Angriff genommen und durchgeführt werden konnte, gestaltete sich nicht ganz einfach, zumal sich zunächst ein unerwarteter Einfluß des Lösungswassers, der erst später von ganz anderer Seite her seine Deutung fand, über die Erscheinungen superponierte. Auch spielte weiterhin bei einem großen Teil unserer anfänglichen Versuche ein unauffindbarer Katalysator¹ mit, den der eine von uns (E. A.) erst durch lokalen Wechsel der Arbeitsstätte eliminieren konnte. Schließlich gelang es jedoch nach Überwindung aller dieser Schwierigkeiten, den gesamten Reaktionsverlauf auch in seinen numerischen Details sicherzustellen.

B. Untersuchungsmethoden.

I.

Die Untersuchung mußte sich naturgemäß nach doppelter Richtung erstrecken, zur Kennzeichnung einerseits des stöchiometrischen, andererseits des kinetischen Verlaufes der neuartigen Reaktion. Auf beiden Wegen waren zunächst bei Nebeneinanderbestehen von Wasserstoffsuperoxyd, Natriumthiosulfat und seinen Oxydationsprodukten möglichst exakte und, insbesondere für den kinetischen Teil, möglichst rasch durchzuführende Bestimmungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und H_2O_2 erforderlich. Die Bestimmung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erfolgte wie gewöhnlich durch Titration mittels (im allgemeinen 0·01 normaler) Jodlösung. Bezüglich H_2O_2 konnten wir uns auf die von dem einen von uns gemachten Erfahrungen stützen. Abel² zeigte, daß die von Foerster und Gyr³ angegebene, dem Lunge'schen⁴ chlorometrischen Verfahren nachgebildete Methode zur Bestimmung von H_2O_2 (Versetzen der Lösung mit titriertem überschüssigem Jod und Alkali und Zurücktitrieren des nach der Sauerstoffentbindung $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{JO}' \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{J}' + \text{O}_2]$ verbleibenden Restes

¹ Vgl. die nachfolgende Abhandlung, Katalytische Studien, IV.

² L. c.

³ Zeitschr. f. Elektrochemie, 9 (1903), 1.

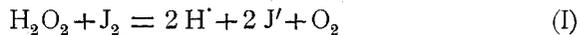
⁴ Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, 6.

an Hypojodit nach Ansäuerung mit Thiosulfat) bei Gegenwart von Tetrathionat nicht frei von Fehlerquellen ist, indem einerseits H_2O_2 in alkalischer Lösung Tetrathionat mit erheblicher Geschwindigkeit oxydiert, bei gleichzeitiger Hydrolyse des letzteren zu Thiosulfat und Trithionat, eventuell auch zu Sulfid und Sulfat (C. J. Thatcher,¹ A. Nabl²), andererseits Hypojodit in alkalischer Lösung auf Tetrathionat und seine Hydrolysenprodukte oxydierend wirkt (vgl. insbesondere auch p. 438 ff.). Wiewohl nun Abel in seiner ersten, die Bruttoreaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat betreffenden Arbeit nachweisen konnte, daß sich alle diese Fehler unter gewissen Bedingungen auf ein Minimum reduzieren lassen, schien uns für unseren Fall eine noch eingehendere Klarstellung dieses Punktes aus dem Grunde geboten, weil uns unsere analytische Methode hier nicht mehr, wie bei der genannten Untersuchung des einen von uns, bloß zur Festlegung des stöchiometrischen Verhältnisses, sondern zur fallweisen exakten Ermittlung der Momentankonzentrationen einer der Reaktionskomponenten dienen sollte. Es zeigte sich indessen, daß die Methode auch diesen subtileren Anforderungen hinreichend entsprach, und zwar wesentlich unter denselben Bedingungen, die Abel seinerzeit festgestellt hatte. Es ist demgemäß Sorge zu tragen, nach erfolgter Titration des Thiosulfats die Zeit des Zusammentreffens von H_2O_2 , Tetrathionat und Alkali einerseits, von Hypojodit, Tetrathionat und Alkali andererseits nur auf das unumgänglich notwendige Ausmaß zu beschränken. Dieses Mindestmaß kann, da Sauerstoffentbindung aus H_2O_2 und Hypojodit so gut wie momentan erfolgt, sich auf Bruchteile von Sekunden beschränken; man wird also die Ansäuerung dem Alkalizusatz unmittelbar folgen lassen und ist dann sicher, alles H_2O_2 durch Hypojodit reduziert, allen anderen unliebsamen Nebenreaktionen jedoch, die sämtlich zu ihrem Verlaufe Zeit in Anspruch nehmen, keinen irgendwie nennenswerten Spielraum gewährt zu haben. Die analytische Bestimmung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und H_2O_2 ergibt sich mithin wie folgt:

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 47 (1904), 641.

² Monatshefte für Chemie, 22 (1901), 737.

Ein abgemessenes Volum (im allgemeinen 20 cm^3) wird zu entsprechender Zeit aus der Reaktionslösung herauspipettiert, unmittelbar in viel mit etwas Stärke versetztes, kaltes Wasser einfließen gelassen, um jeden weiteren Reaktionsfortschritt möglichst hintanzuhalten, und das vorhandene Thiosulfat sofort mit Jod bis zur Blaufärbung titriert; nun wird schleunigst ein weiteres abgemessenes Volumen titrierter Jodlösung zugeführt (wegen Jodatlösung ist auf einen erforderlichen Jodüberschuß zu achten), sofort¹ Alkali in einem Betrage zugesetzt, daß er das zur praktisch quantitativen Überführung des Jods in Hypojoditjod erforderliche Ausmaß eben überschreitet,² darauf augenblicklich wieder angesäuert und das nun verbleibende Jod durch Thiosulfat titriert. Das verschwundene Jod ist gemäß der Brutto-reaktion



dem noch vorhanden gewesenen H_2O_2 äquivalent.

Nach diesem Vorgange gelangt man zu hinlänglich exakten Resultaten, deren Genauigkeitsgrenze durch die Bemerkung abgesteckt sei, daß die Zahlen offensichtlich wegen der doch selbst bei schnellstem Arbeiten nie ganz zu vermeidenden Neben-

¹ Um Jodausscheidung aus dem unumgänglichen Jodionengehalt der Jodlösung durch H_2O_2 zu vermeiden; die bei raschem Arbeiten und genügender Verdünnung übrigens nicht in nennenswertem Ausmaße vor sich gehende, langsame $H_2O_2 + J^-$ -Reaktion liegt zudem noch in der Richtung, daß sie die oben erwähnten Unebenheiten der Bestimmungsmethode teilweise kompensieren würde.

² Die Menge zugesetzten Alkalis bedarf von Fall zu Fall einer vorhergehenden genauen Überlegung — sämtliche Reagenzien müssen bei der erforderlichen Schnelligkeit der Ausführung in abgemessenen Mengen bereit gehalten werden —, und ihr geeignetes Verhältnis zu der dem richtigen Ausmaß ebenfalls anheimgestellten Jodmenge bedingt neben der Geschwindigkeit der auszuführenden Operationen die Hauptschwierigkeit der Methode. Ursprünglich glaubten wir, in dem Verschwinden der Blaufärbung der Stärke einen Indikator für den erforderlichen Alkalizusatz zu haben, später zeigte sich indessen, daß in Hinblick auf die bekannten hierbei auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse dieses Kriterium nicht zuverlässig genug ist. Insbesondere bei den in der nachfolgenden Abhandlung des einen von uns angeführten Versuchen wurden die H_2O_2 -Bestimmungen, wie jeweils durch Tastversuche festgestellt wurde, unter sorgfältiger Vermeidung jedes Alkaliüber- und -unterschusses durchgeführt.

reaktionen im allgemeinen etwas zu viel vorhandenes, also etwas zu wenig verbrauchtes Wasserstoffsperoxyd anzeigen werden. Daß derart der Fehler stets in gleicher und bekannter Richtung liegt, erhöht gewiß die Brauchbarkeit der Methode, für deren Zuverlässigkeit sich im nachfolgenden hinreichende Belege ergeben werden. Allerdings bedarf es zur Gewinnung genauer Resultate einiger Übung in der Ausführung, die wir uns indessen bei der großen Zahl der Bestimmungen — es wurden deren weit über 1000 durchgeführt — leicht aneignen konnten.

II.

Die Methode bedurfte aber noch nach zweierlei Richtung einer Ergänzung, beziehungsweise einer Stütze. Da sie nämlich nach dem Vorhergehenden nur innerhalb relativ enger Grenzen der Ausführungsmöglichkeiten zuverlässige Resultate liefert, so schien es uns zunächst wünschenswert — wäre es auch nur zur fallweisen Kontrolle ihrer Ergebnisse — eine zweite unabhängige Methode der H_2O_2 -Bestimmung unter solchen Versuchsverhältnissen zu besitzen, bei denen die Grenzen ihrer Brauchbarkeit weniger enge gezogen sind als bei der ersteren, und die daher auch etwaigen Zufälligkeiten weniger Spielraum gewährt. Denn es war uns, speziell solange wir über die Reaktionsprodukte noch nicht hinlänglich orientiert waren, ein unbehagliches Gefühl, uns ausschließlich einer Methode anzuvertrauen, die im Grunde genommen auf eine Art Wettbewerb mit einer großen Zahl recht schnell vor sich gehender, in ihren Einzelheiten noch nicht ganz aufgeklärter Nebenreaktionen hinauslief, welche letztere durch noch schnelleres Arbeiten unsererseits überholt werden mußten. Gerade in dieser letzteren Erwägung sahen wir aber noch eine weitere Veranlassung, nach einer zweiten Bestimmungsart des H_2O_2 zu suchen; denn es erschien von vornherein durchaus denkbar, daß Molybdänsäure, die ja als Katalysator der mannigfachsten Reaktionen bekannt ist, die solcherart auf Konkurrenz von Geschwindigkeiten basierende Methode in ihrer Brauchbarkeit hätte wesentlich beeinflussen können.

Die nächstliegende Möglichkeit der Reaktionsverfolgung durch Ermittlung nicht des durch alkalische Jodlösung ver-

brauchten Jods, sondern des gleichzeitig entwickelten Sauerstoffes versagt in unserem Falle, weil die Messung der kleinen, von 20 bis 30 cm^3 sehr verdünnter H_2O_2 -Lösung in Freiheit gesetzten Sauerstoffmenge mit viel zu großen Versuchsfehlern behaftet gewesen wäre. Wohl aber mußte in der jeweiligen Ermittlung des Reduktionswertes unserer Lösungen, gemessen bis zur Erreichung einer geeigneten Oxydationsstufe, die hier offenbar Sulfat sein wird, eine zweite unabhängige Methode der H_2O_2 -Bestimmung gelegen sein; denn die Abnahme dieses Reduktionswertes ist, sofern kein Sauerstoff entwickelt wird,¹ äquivalent der Abnahme von H_2O_2 ; zu dessen Ermittlung gab uns wieder das Verhalten alkalischer Jodlösung die Handhabe.

G. Topf² hatte schon vor langer Zeit gezeigt, daß Thio-sulfat durch Jod+Alkali zu Sulfat oxydiert würde, und hatte auch eine gewisse, allerdings sehr langsame und unvollkommene Oxydation von Tetrathionat durch alkalische Jodlösung wahrscheinlich gemacht. Wiewohl wir nun vorerst über die sonstigen in unserem Reaktionsgemisch vorhandenen Oxydationsprodukte des Thiosulfats nicht orientiert waren,³ war die Brauchbarkeit der Methode zunächst an die eine Frage geknüpft, ob und unter welchen Verhältnissen es gelingt, Tetrathionat, das ja von der jodometrischen Bestimmung des noch vorhandenen Thio-sulfats und wohl auch als Reaktionsprodukt der unkatalysierten Reaktion in unserem Reaktionsgemisch jedenfalls vorhanden sein mußte, mittels Jods in alkalischer Lösung quantitativ schnell und bequem in Sulfat überzuführen. Diese Fragestellung führte zu einer ziemlich umfangreichen Untersuchung, über die Abel⁴ inzwischen an anderer Stelle ausführlicher berichtet hat, und die hier nicht in den Details wiedergegeben werden soll, zumal sie in theoretisch-kinetischer Hinsicht von dem einen

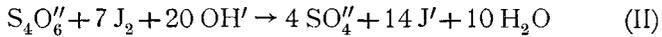
¹ Daß dies nicht der Fall ist, wurde ausdrücklich festgestellt; vgl. p. M 445 [S 1403].

² Zeitschr. f. analyt. Chemie, 26 (1887), 137, 277.

³ Mit Hilfe dieser Methode sollten die stöchiometrischen Verhältnisse unserer Reaktion erst klargelegt werden. Im übrigen lag in unserem Vorgange, zunächst die Bedingungen für die jodometrische Bestimmung reinen Tetrathionats festzulegen, eine nicht unwesentliche Vereinfachung in der Auffindung der geeigneten Untersuchungsmethode für unser Reaktionsgemisch.

⁴ Zeitschr. f. anorg. Chem., 74 (1912), 395.

von uns (E. A.) weiter verfolgt wird. Das für den vorliegenden Zweck wesentlichste Ergebnis geht dahin, daß auch Tetrathionat ähnlich wie Thiosulfat durch Jodlösung glatt und quantitativ und um so schneller zu Sulfat nach der Bruttogleichung



oxydiert werden kann, je höher man die Konzentration der OH' -Ionen wählt, so zwar, daß — unter geeigneten Versuchsbedingungen — mit steigendem Alkaligehalt die Oxydationsgeschwindigkeit praktisch beliebig gesteigert werden kann. Die Differenz zwischen der ursprünglich zugesetzten und der nach Ablauf der erforderlichen Reaktionsdauer durch Wiederansäuerung in Freiheit gesetzten Jodmenge gibt nach dem durch obige Gleichung ausgedrückten Äquivalentverhältnisse den Gehalt an Tetrathionat an. Die nachfolgenden Zahlen (Tabelle 1) sind, in andersartiger Zusammenstellung, der Publikation Abel's entnommen; die Konzentrationen bedeuten Äquivalente pro Liter.

Unter den mannigfach möglichen Ausführungsarten fanden wir jene besonders geeignet, die eine mittlere Reaktionszeit von zirka 10 bis 15 Minuten verlangen, Verhältnisse, denen etwa das in nachstehender Tabelle, vierte Zeile, angegebene Beispiel (Wiederansäuerung nach 12 Minuten) entspricht; man vermeidet so die mit der Verwendung allzu stark alkalischer Lösungen verbundenen Unbequemlichkeiten (Erwärmung bei Ansäuerung usw.).

Diese Bestimmbarkeit des Tetrathionats auf dem hier gekennzeichneten Wege gibt für die normale H_2O_2 - $Na_2S_2O_3$ -Reaktion, bei welcher nach Titration des unverbrauchten Thiosulfats mittels Jods sämtlicher Schwefel nur als Tetrathionat-schwefel vorhanden ist, eine neue und unabhängige Methode der Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd neben Thiosulfat und Tetrathionat, dessen zeitliche Abnahme dem jeweiligen Minderverbrauch an »alkalisch oxydierendem« Jod äquivalent ist. Für die Brauchbarkeit der Methode auch bei Gegenwart von Molybdänsäure war noch zu prüfen, ob auch unter diesen Verhältnissen glatte Oxydation des Gesamtschwefels zu Sulfat unter den für die Sulfatoxydation des Tetrathionats

Tabelle 1.

Versuchsbedingungen		Na ₂ S ₄ O ₆ gefunden										in Prozenten des vorhandenen Na ₂ S ₄ O ₆ .	
Na ₂ S ₄ O ₆	J ₂	NaOH	nach Minuten										
			2	5	12	20	30	40	60	70	125		
0·00040	0·0031	0·0620	—	—	—	—	—	—	(0·000388) ¹	—	—	—	(97·3)
		0·0620	—	—	—	—	—	—	—	0·000402	—	—	100·5
		0·0930	—	—	—	—	—	0·000407	—	—	—	—	101·7
0·00100	0·0078	0·20	—	—	0·00100	—	—	—	—	—	—	—	100·0
		0·80	0·001014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	101·4
		2·00	0·00102	—	—	—	—	—	—	—	—	—	102·0
0·01000	0·080	2·0	—	—	—	—	—	—	—	—	(0·00917)	—	(97·7)
		5·0	—	—	—	—	—	—	0·01002	—	—	—	100·2*
		7·0	—	—	—	—	—	0·00996	—	—	—	—	99·6
		10·0	—	(0·00981)	—	—	—	—	—	—	—	—	(98·1)
		10·0	—	—	—	0·00993	—	—	—	—	—	—	99·3
		12·0	0·00998	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99·8

¹ Die Zeitdauer bis zum Moment der durch die geklammerten Zahlen bezeichneten Bestimmungen war ersichtlicherweise noch zu kurz.

erforderlichen Bedingungen stattfindende. Hierzu genügte der Nachweis (Tabelle 2), daß die oben gekennzeichnete Arbeitsweise auch unter diesen Umständen sämtlichen Schwefel in Sulfat überzuführen vermag.

Hiermit war die Brauchbarkeit der Methode für unsere Zwecke erwiesen. Nur kommt im Laufe der Reaktion die H_2O_2 -Abnahme ersichtlicherweise in der Abnahme des Joderfordernisses zu doppeltem Betrage zum Ausdruck, nämlich in der Abnahme sowohl des für die S-Oxydation zu Sulfat als auch des für die H_2O_2 -Reduktion unter Sauerstoffentwicklung dienenden Jods; denn selbstverständlich vollzieht sich auch in diesem Falle parallel zur Reaktion II (p. M 440 [S 1398]) Reaktion I (p. M 437 [S 1395]). Beide Beträge sind einander notwendig gleich; mißt man daher, was stets zu empfehlen¹ ist, auch die Anfangskonzentrationen an H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ alkalisch-jodometrisch, so ist die H_2O_2 -Abnahme zur Zeit t gleich der halben Differenz zwischen dem Jodverbrauch des ganzen Systems zu den Zeiten 0 und t , beziehungsweise, bei stets gleichem — überschüssigem — Jodzusatz und Rücktitration des überschüssigen Jods nach Wiederansäuerung durch Thiosulfat, gleich der halben Differenz zwischen dem solcherart erforderlichen Thiosulfatverbrauche zu den Zeiten t (A_t) und 0 (A_0).

¹ Da es sich um Differenzbestimmungen handelt, heben sich auf diese Weise gleichartige Versuchsfehler der Einzelbestimmungen heraus.

Tabelle 2.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 0.01$ $\text{H}_2\text{O}_2 : 0.01$ $\text{CH}_3\text{COOH} : 0.01$ $\text{MoO}_3 : 10^{-5}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : 0.01$
Während des Reaktionsablaufes nach Überführung noch vorhandenen Thio-sulfats in Tetrathionat	Nach Überführung in Tetrathionat
Oxydation mit alkalischer Jodlösung unter übereinstimmenden Bedingungen unter genauer Einhaltung der einzelnen Details (vgl. Tabelle I) und gewichtsanalytische Bestimmung des gebildeten Sulfats	
BaSO_4 molar-normal	
0.01975 $= 2 \times 0.00988$	0.01966 $= 2 \times 0.00983$

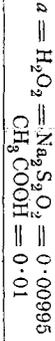
Die nachfolgende Tabelle 3,¹ die diese Bestimmungsart zahlenmäßig verdeutlicht, beweist gleichzeitig deren Genauigkeit und gibt einen Vergleich zwischen den beiden genannten Untersuchungsmethoden I und II, die uns zur Verfolgung der Reaktion dienen; wir reproduzieren hierbei mit Absicht einen unter Ausschluß vom Molybdänsäure durchgeführten Versuch, weil in diesem Falle die H_2O_2 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Abnahme einander — im gewöhnlichen Sinne — äquivalent sind, der Reaktionsgang also auch auf dem üblichen Wege der jodometrischen Thio-sulfatbestimmung (III), mithin auf drei unabhängige Arten verfolgt werden kann. Auch läßt sich weiterhin aus Zahlenwert und Konstanz des beispielsweise aus x^{II} ermittelten Koeffizienten der Geschwindigkeitsgleichung $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ der Grad der Zuverlässigkeit der Methode ersehen; k wurde von Abel seinerzeit zu 1.53 (25°) gefunden. Auf diese Weise

¹ In der Publikation Abel's (l. c.) auszugsweise aufgenommen.

Tabelle 3.

25° C.

* Alkalische Einzeltitrier* der Anfangskonzentrationen:



20 cm^3 Entnahme.

28.80 $\text{cm}^3 0.01 \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

t (Minuten)	I				II				III			
	H ₂ O ₂ -Bestimmung				nach Verdünnen auf zirka 200 cm^3 und Versetzen mit zirka 5 cm^3 8.0 n. NaOH Wiederausäuerung nach 10 bis 15 Minuten ³ und Rücktitration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.				nach H ₂ O ₂ erfolgreich			
	zugesetzt u. sofortiger Alkalizusatz ² (0.01 n.) ¹ cm^3	Verdünnen, schnellern, geeignetem Alkalizusatz ² u. sofortiger Wiederausäuerung zurücktitriert mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. cm^3	$x_{\text{H}_2\text{O}_2}^I$ Äquiv. pro Liter	zugesetztes Jod cm^3	$x_{\text{H}_2\text{O}_2}^{II}$ Äquiv. pro Liter	titriert mit Jod cm^3	$x_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ Äquiv. pro Liter	$x_{\text{H}_2\text{O}_2}^I$ Äquiv. pro Liter	$x_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ Äquiv. pro Liter	$x_{\text{H}_2\text{O}_2}^{II}$ Äquiv. pro Liter	$x_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ Äquiv. pro Liter	$k = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}_2}^{II}}{a(a - x_{\text{H}_2\text{O}_2}^{II})}$
0	5.00	—	—	—	28.80	—	—	—	—	—	—	—
25	10.35	5.35 0.00267	22.0	25.0	39.50	5.35	0.00267	14.55	5.35 0.00267	1.47	—	—
50	13.30	8.30 0.00415	—	—	46.00	8.60	0.00430	11.20	8.70 0.00435	1.53	—	—
85	15.90	10.90 0.00545	—	—	51.20	11.20	0.00560	8.50	11.40 0.00570	1.52	—	—

¹ Die genaue Kenntnis des Jodtiters ist hier, da es sich um Differenzbestimmungen handelt, nicht erforderlich.
² Vgl. p. M 437 [S 1395].
³ Entsprechend etwa den in Tabelle 1, vierte Zeile, angegebenen Verhältnissen; vgl. p. M 440 [S 1398].

sind also die einzelnen Bestimmungswege einer mehrseitigen Kontrolle fähig.

Man erkennt, daß Methode I und II untereinander sowie mit Kontrolle III sehr gut zusammenstimmen, und daß k , aus $x_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{II}}$ berechnet, dem erwarteten Werte voll entspricht; daß $x_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{I}}$ um ein wenig hinter $x_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{II}}$ zurückbleibt, entspricht übrigens ganz dem p. M 438 [S 1396] Gesagten.

Die gleiche, im Laufe unserer Untersuchung durchaus zutage tretende Übereinstimmung zwischen I und II auch bei Gegenwart von Molybdänsäure lieferte uns den Nachweis für die Berechtigung¹ der Anwendung von I auch unter diesen Verhältnissen. Bei den in dieser Mitteilung enthaltenen kinetischen Bestimmungen bedienten wir uns vorwiegend dieser letzteren, in den Versuchen der folgenden Mitteilung vielfach der zweiten Methode, wobei gelegentliche gegenseitige Kontrollen niemals verabsäumt wurden. I hat vor II den Vorzug rascherer Durchführbarkeit und — schlimmsten Falles — bloß einseitiger Fehlermöglichkeit² voraus, Methode II, die eine unerwünschte und tunlichst hintanzuhaltende Nebenreaktion von I zur Hauptreaktion gestaltet, hat gegenüber I den Vorteil, nicht nur praktisch, sondern, soweit wir sehen, auch prinzipiell einwandfrei zu sein, dafür aber auch den Nachteil, bei dem ihr zugrunde liegenden hohen Äquivalentverhältnisse $\text{J}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 8 : 1$ Titrationsungenauigkeiten leichter zugänglich zu sein, als dies bei I (Äquivalentverhältnis 1 : 1) der Fall sein wird.³

C. Stöchiometrie der H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion bei Gegenwart von Molybdänsäure.

Nachdem zunächst gasometrisch und titrimetrisch nachgewiesen war, daß die Reaktion zwischen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in (essig)saurer Lösung selbst bei erheblicher Konzentration von Molybdänsäure, die wir stets in Form von krystallisiertem molybdänsaurem Natrium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kahlbaum; im

¹ Vgl. p. M 438 [S 1396].

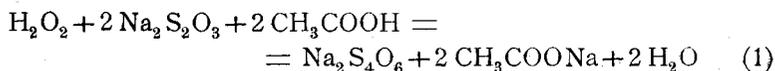
² Vgl. p. M 438 [S 1396].

³ Vgl. Abel, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 74 (1912), 395.

folgenden als MoO_3 bezeichnet) zusetzten, ohne Sauerstoffentbindung verläuft, führte die qualitative Untersuchung der Reaktionsprodukte mit und ohne Zusatz von Molybdänsäure alsbald zur Feststellung der Bildung von Schwefelsäure bei Anwesenheit von Molybdänsäure, ein Befund, der mit der von dem einen von uns¹ bereits festgestellten Tatsache eines das Äquivalentverhältnis zwischen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 : 1) überschreitenden H_2O_2 -Verbrauches im Einklange stand. Mithin mußte auf die Gegenwart einer Reaktion von der Bruttoform



geschlossen werden. Daß jedoch nach dieser Gleichung nur ein Reaktionsanteil reagieren konnte, bewiesen uns alsbald Vorversuche, welche zeigten, daß das zwischen den Reaktionskomponenten bestehende Äquivalentverhältnis einerseits mit den Versuchsbedingungen variierte, andererseits das durch Gleichung (2) geforderte (8 : 1) stets unterschritt. Somit mußte zumindest einem weiteren Reaktionsanteil ein niedrigeres Äquivalentverhältnis zukommen; als dieses schien uns das Verhältnis 1 : 1 der normalen Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat



das nächstliegende zu sein, zumal ja nach den Untersuchungen des einen von uns diese Reaktion in unserem Reaktionsgemisch notwendig einen gewissen Spielraum einnehmen mußte. Nach einigen andersartigen Ansätzen wurden mithin unter der vorläufigen Annahme der ausschließlichen Gleichzeitigkeit von (1) und (2) unsere Versuche berechnet. Über ihre Ausführung wurde bereits das Wesentlichste im vorigen Kapitel erwähnt. Um doppelte Kontrolle zu haben, bestimmten wir sowohl die Sulfat- als auch die Säurekonzentration unter Einhaltung der unter unseren Versuchsverhältnissen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln. Im Falle noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds wurde letzteres vor der Sulfatfällung durch Hypojodit zerstört.

¹ E. Abel, l. c.

Als H_2O_2 diene uns, hier wie im folgenden, Merck'sches Präparat (30%, »absolut säurefrei«), als Thiosulfat Kahlbaum's reinste Marke; Essigsäure wurde aus reinstem Eisessig (Kahlbaum) hergestellt; die zur Ausführung der Analysen erforderliche Natronlauge war aus »Natriumhydrat e natrio« bereitet. Auch sonst wurde auf die Reinheit der Reagenzien besondere Sorgfalt verwendet; sämtliches Lösungswasser stammte aus in Glasgefäßen überdestilliertem Wasser.¹ Die zur Festlegung der Stöchiometrie der Reaktion dienenden Reagenzien wurden speziell auf Schwefelsäurefreiheit, alle Reagenzien auf Abwesenheit von Jod aus J' in Freiheit setzenden Verunreinigungen geprüft, da wir diesbezüglich bei unseren Anfangsversuchen unerfreuliche Erfahrungen gemacht hatten.

Haben sich x Äquivalente H_2O_2 nach (1), y Äquivalente nach (2) umgesetzt und bezeichnen wir die Veränderungen in Äquivalenten der Konzentration von H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Sulfat und Säure mit beziehungsweise $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$, $\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, $\Delta(\text{SO}_4'')$, $\Delta(\text{H})$ ² mit entsprechendem Vorzeichen, so ist

$$-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = x + y \quad a)$$

$$-\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = x + \frac{y}{8} \quad b)$$

$$+\Delta(\text{SO}_4'') = \frac{y}{2} \quad c)$$

$$+\Delta(\text{H}) = \frac{y}{4} - x. \quad d)$$

Die nachstehende Zusammenstellung, Tabelle 4, gibt in den ersten fünf Kolonnen die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, in der sechsten und siebenten Kolonne die nach bestimmten Zeiten ermittelten H_2O_2 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Abnahmen $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$, beziehungsweise $\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, in der achten und

¹ Diese Vorsicht erwies sich als notwendig; vgl. p. M 434 [S 1392].

² (H') — rund geklammert — bedeutet die analytische (titrimetrische) Säurekonzentration. Die runde Klammerung (z. B. (SO_4'')) kennzeichne auch sonst, wo erforderlich, die analoge Unterscheidung.

Tabelle 4. a)

H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa ¹	MoO ₃ ²	-Δ[H ₂ O ₂] = x+y	-Δ[Na ₂ S ₂ O ₃] = x + $\frac{y}{8}$	x	y
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0·02172	0·02052	0·5000	0·03	10 ⁻⁷	0·01051	0·01031	0·01028	0·00023
0·02500	0·02500	0·02500	1·0	10 ⁻⁵	0·02320	0·01770	0·01695	0·00625
0·00940	0·00997	0·01025	—	10 ⁻⁶	0·00610	0·00440	0·00415	0·00195
0·01005	0·00997	0·01025	—	10 ⁻⁶	0·01005	0·00720	0·00680	0·00325
0·01000	0·01000	0·01000	1·0	10 ⁻⁴	0·01000	0·00615	0·00560	0·00440
0·02500	0·02500	0·02500	1·0	10 ⁻⁴	0·02360	0·01120	0·00940	0·01420
0·01000	0·01000	0·01000	1·0	10 ⁻³	0·01000	0·00417	0·00334	0·00666
0·02500	0·02500	0·02500	1·0	10 ⁻³	0·02400	0·00700	0·00460	0·01940
0·01005	0·00997	0·01025	—	10 ⁻⁵	0·01005	0·00167	0·00050	0·00955
0·05030	0·01120	0·01060	—	2·5·10 ⁻⁴	0·05030	0·00738	0·00125	0·04905
0·00920	0·01000	0·01000	—	5·10 ⁻⁵	0·00920	0·00115	0·000	0·00920
0·01966	0·01063	0·05000	—	2·4·10 ⁻⁴	0·01966	0·00258	0·00014	0·01952
0·02004	0·00495	0·001	0·003	2·10 ⁻⁴	0·02004	0·00257	0·00007	0·01997
0·02160	0·00536	0·001	—	2·10 ⁻⁴	0·02160	0·00272	0·00002	0·02158
0·01966	0·01063	0·020	—	4·8·10 ⁻⁴	0·01966	0·00228	0·000	0·01966
0·01770	0·00455	H ₂ SO ₄ 0·0005	—	3·3·10 ⁻⁴	0·01770	0·00244	0·00026	0·01744

¹ Bezüglich des CH₃COONa-Zusatzes vgl. p. M 456 [S 1414].

² MoO₃ ist stets in g-Molen Na₂MoO₄ pro Liter angegeben (1 n. Lösung MoO₃ = 242·0 g Na₂MoO₄·2H₂O im Liter).

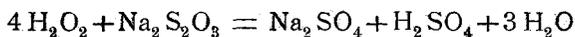
b)

$+\Delta(\text{SO}_4^2)$		$+\Delta(\text{H}^+)$		(H ⁺)		Verhältnis $\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}$
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	
10	11	12	13	14	15	16
—	—	—	—	—	—	1·02 : 1
0·00312	0·00308	—0·01539	—0·01340	0·00961	0·01160	1·31 : 1
—	—	—0·00366	—0·00400	0·00659	0·00525	1·39 : 1
—	—	—0·00599	—0·00590	0·00426	0·00435	1·4 : 1
0·00220	0·00230	—0·00450	—0·00440	0·00550	0·00560	1·63 : 1
0·00710	0·00708	—0·00585	—0·00560	0·01915	0·01940	2·1 : 1
0·00333	0·00300	—	—	—	—	2·4 : 1
0·00970	0·00868	+0·00025	0·000	0·02525	0·02500	3·43 : 1
0·00477	0·00482	+0·00189	0·00180	0·01214	0·01205	6·02 : 1
0·02452	0·02475	+0·01101	+0·01015	0·02161	0·02075	6·82 : 1
0·00460	0·00485	+0·00230	+0·00240	0·01230	0·01240	8·0 : 1
—	—	—	—	—	—	7·6 : 1
—	—	—	—	—	—	7·8 : 1
—	—	—	—	—	—	7·95 : 1
—	—	—	—	—	—	8·6 : 1
—	—	—	0·0041	—	0·0046	7·3 : 1

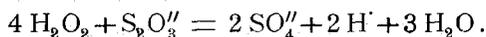
neunten Kolonne die hieraus nach *a)* und *b)* berechneten *x*- und *y*-Werte und dann weiterhin (Kolonne 10 bis 15) die hiernach gemäß den stöchiometrischen Beziehungen *c)* und *d)* berechneten und die aus den analytischen Bestimmungen gefundenen Sulfat- und Säurekonzentrationen $\Delta(\text{SO}_4'')$, $\Delta(\text{H}')$ und (H') . In der letzten Kolonne findet sich das Verhältnis der umgesetzten Mengen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die fünf letztangeführten Versuche wurden zu einem späteren Zeitpunkte unter mit Vorbedacht gewählten Versuchsbedingungen durchgeführt.

Die aus vorstehender Tabelle ersichtliche, unter den mannigfaltigsten Verhältnissen gefundene Übereinstimmung zwischen dem berechneten und analytisch bestimmten Zuwachs an Sulfat und Säure beweist, daß die durch die obigen beiden Gleichungen 1) und 2) ausgedrückte Aufteilung des Thiosulfats in Tetrathionat und Sulfat bei Gegenwart von Molybdänsäure tatsächlich zutrifft. Das gleiche Resultat folgt auch aus dem in der letzten Kolonne verzeichneten Äquivalentverhältnisse der umgesetzten Mengen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die je nach den Versuchsbedingungen, auf die wir im folgenden an der Hand der kinetischen Gesetze noch eingehend zurückkommen werden, zwischen 1 : 1 [alleinige Reaktion (1), quantitative Tetrathionatbildung] und 8 : 1 [alleinige Reaktion (2), quantitative Sulfatbildung] schwanken. Auch eine sehr große Zahl weiterer Versuche, deren Wiedergabe sich hier wohl erübrigt, zeigte dasselbe Bild einer willkürlich beeinflussbaren Annäherung an das Äquivalentverhältnis 8 : 1. Unter welchen Umständen dieses Maximalverhältnis praktisch erreicht wird, wird später erörtert werden.

Die durch Molybdänsäure bewirkte tiefgreifende Veränderung der im allgemeinen nur zu Tetrathionat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ beruht also darauf, daß H_2O_2 bei Anwesenheit von Molybdänsäure, selbst bei einem die spurenweise Konzentration von 1 g-Mol in einer Million Liter Wasser unterschreitenden Gehalte, Thiosulfat teilweise zur höchsten Oxydationsstufe, zu Sulfat, oxydiert, nach der nunmehr stöchiometrisch festgestellten Gleichung



oder richtiger



D. Gegenseitige Unabhängigkeit der zu Tetrathionat und zu Sulfat führenden Reaktion zwischen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Es war nun zunächst die Frage zu entscheiden, ob diese Wirkungsweise der Molybdänsäure auf einer Weiteroxydation der Zwischenstufe $\text{S}_4\text{O}_6''$ zur Endstufe SO_4'' oder auf Schaffung eines nicht über Tetrathionat führenden neuen Reaktionsweges beruht.

Gegen die erstere, uns zunächst wahrscheinlicher dünkende Annahme spricht nun aber schon die einfache Überlegung, daß, würde Sulfat aus dem nach Gleichung (1) gebildeten Tetrathionat stammen, sich die Sulfatbildung, unbeschadet des stöchiometrischen Mehrverbrauches an H_2O_2 , gemessen an Reaktion (1), relativ verlangsamt vollziehen müßte; schon die ersten Tastversuche zeigten, daß das Gegenteil der Fall ist. Dem Einwande, daß möglicherweise Reaktion (1) durch MoO_3 gleichzeitig eine Beschleunigung erfahren könnte, begegnet unter anderem die weiter unten (Tabelle 6) mitgeteilte Versuchsreihe.

Noch schlagender spricht jedoch gegen obige Annahme der Umstand, daß bei dem Äquivalentverhältnis 8:1 unterschreitenden Anfangsbedingungen durchaus nicht stets alles H_2O_2 verbraucht wird, was offenbar der Fall sein müßte, wenn H_2O_2 bei Gegenwart von MoO_3 Tetrathionat zu Sulfat oxydieren würde. So gibt z. B. die in Tabelle 6 mitgeteilte Zahlenreihe einen Fall, in welchem bei einem Äquivalentverhältnisse $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.03047:0.0098 = 3.1:1$ Wasserstoffsperoxyd nur bis zu einer Konzentration von 0.0160, d. i. also in einem Betrage von nur 47.5% verbraucht wurde, und dieser Rest verminderte sich nicht, als man auch beliebig lang wartete.

Auch bei Gegenwart von MoO_3 vermag mithin H_2O_2 in (essig)saurer Lösung Tetrathionat nicht zu oxydieren; wir überzeugten uns von dieser Tatsache überdies noch durch

einen eigens angestellten Versuch, indem wir H_2O_2 bei Anwesenheit von MoO_3 direkt auf vorgebildetes $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ wirken ließen. Letzteres durfte in diesem Falle mit Rücksicht auf die entstehenden J' -Ionen nicht aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2$ hergestellt werden, sondern wir ließen es nach Reaktion (1) unter Einwirkung äquivalenter Mengen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilden.

Tabelle 5.

$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$: 0·01.
 H_2O_2 : 0·01473.
 CH_3COOH : 0·01.
 MoO_3 : $5 \cdot 10^{-6}$.

Nach Minuten	H_2O_2
0	0·01473
30	0·01483
60	0·01483
90	0·01453
120	0·01478

Ein analoger Versuch mit zehnmal größerer Essigsäure- und hundertmal höherer MoO_3 -Konzentration ($5 \cdot 10^{-4}$) führte zu dem gleichen Ergebnisse der Unveränderlichkeit des Wasserstoffsperoxyds. Somit ist erwiesen, daß die Tetrathionat- und die Sulfatreaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat voneinander unabhängig sind, indem die letztere, wie immer auch sonst ihr Mechanismus beschaffen sein mag, jedenfalls **nicht** über die Zwischenstufe Tetrathionat führt.

Es liegt hier also in der Tat durch den Katalysator Molybdänsäure nicht etwa eine Weiterführung, sondern eine **Ablenkung** des Oxydationsprozesses vor, und der in der anorganischen Chemie wohl seltene Fall einer katalytisch nicht nur in andere Bahnen, sondern auch zu anderen Zielen geführten Reaktion findet sich hier realisiert.

Allerdings war noch, wie bereits erwähnt, die Möglichkeit zu diskutieren, daß Molybdänsäure eine doppelte Wirksamkeit

ausübte, indem sie gleichzeitig und unabhängig von (2) auch Reaktion (1) katalysieren könnte. Diese Möglichkeit ließ sich prüfen, indem, wie es auch im folgenden stets geschah, die H_2O_2 -Abnahme $(x+y)$ und die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Abnahme $\left(x + \frac{y}{8}\right)$ zeitlich verfolgt (vgl. p. M 455 [S 1413] ff.) und an der Hand der hieraus berechneten x der Bestand der für sie gültigen Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$$

untersucht wurde. Da das Nebeneinander der beiden Reaktionen (1) und (2) eine unmittelbare Integrierung dieser Gleichung nicht zuläßt, so geschah, hier wie im folgenden, die Verifizierung dieser bimolekularen Gleichung durch Einsetzen der aus den Konzentrationen zur Anfangszeit und zur Zeit t ($a-x-y$, beziehungsweise $b-x-\frac{y}{8}$) sich ergebenden Mittelwerte $[\text{H}_2\text{O}_2]_m$, beziehungsweise $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$. Dann wird die Konstante

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m};$$

in der folgenden Versuchsreihe (Tabelle 6) wurde die Zeit, um eventuellen anfänglichen Unebenheiten auszuweichen, vom Zeitpunkt der ersten Entnahme an gerechnet.

Man erkennt, daß sich die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante vollständig der von Abel für die ausschließliche Reaktion (1) ermittelten ($k = 1.53$) anschließt, daß also Gegenwart von Molybdänsäure — zumindest in einem großen Konzentrationsintervall — weder den Mechanismus noch die Geschwindigkeit der Thiosulfat \rightarrow Tetrathionat-Reaktion beeinflusst. Zusatz von Molybdänsäure schließt also einfach der sonst unveränderten Tetrathionatreaktion (1) die Sulfatreaktion (2) parallel. Deren Kinetik (in Gegenwart konstanter, beziehungsweise niedriger H^+ -Ionenkonzentration) wird im folgenden festzustellen gesucht.

Tabelle 6.

25°.

$a \approx \text{H}_2\text{O}_2: 0.03047.$
 $b \approx \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3: 0.0098.$
 $\text{CH}_3\text{COOH}: 0.03.$
 $\text{CH}_3\text{COONa}: 0.02.$
 $\text{MoO}_3: 5 \cdot 10^{-6}.$

t Minuten	$a-x-y$	$b-x-\frac{y}{8}$	x	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m}$
5	0.02902	0.00800	0.00131	0.02791	0.00720	1.50
11	0.02680	0.00640	0.00131	0.02703	0.00647	1.51
19	0.02505	0.00495	0.00292	0.02603	0.00576	1.50
29	0.02305	0.00352	0.00426	0.02469	0.00512	1.46
37	0.02037	0.00225	0.00535	0.02446	0.00477	1.41
48	0.01990	0.00155	0.00607	0.02368	0.00443	1.32
64	0.01835	0.00087	0.00662	0.02300	0.00417	
115	0.01667	0.00035	0.00702	0.02254	0.00402	
∞	0.01603	—	0.00729			

E. Kinetik der abgelenkten Reaktion.

Die Verfolgung der Versuche geschah, wie schon gelegentlich der Tabelle 6 erwähnt, durch zeitliche Ermittlung der H_2O_2 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Abnahme; aus

$$\begin{aligned}\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] &= x + y \\ \Delta(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) &= x + \frac{y}{8}\end{aligned}$$

folgt für den Fortschritt von (1), beziehungsweise (2)

$$\begin{aligned}x &= \frac{8\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] - \Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{7} \\ y &= \frac{8[\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] - \Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]]}{7}.\end{aligned}$$

Vorversuche hatten ergeben, daß der Reaktionsverlauf von der H^+ -Ionenkonzentration abhängig ist; wir werden in der vorliegenden Abhandlung zeigen, daß diese Abhängigkeit bloß eine katalytische, nicht also eine die Gesetze dieser Reaktionsablenkung bestimmende ist, und halten es daher für zweckmäßig, über die Details dieser Abhängigkeit in einer gesonderten Publikation zu berichten. Trotzdem erscheint ein Hinweis auf diesen H^+ -Ioneneinfluß schon an dieser Stelle erforderlich, da die in dieser Mitteilung enthaltenen Versuchsreihen eben unter Verhältnissen angestellt werden mußten, die zur Ausschaltung dieses Einflusses geeignet waren. Hierzu war einerseits Sorge zu tragen, die durch den Reaktionsablauf bedingte Variation des Säuregehaltes, der nach Früherem $\Delta(\text{H}^+) = \frac{y}{4} - x$ beträgt, tunlichst relativ zurückzudrängen, andererseits die mit der Wahl verschiedener Anfangsbedingungen verknüpfte Veränderung der H^+ -Ionenkonzentration auf möglichst enge Grenzen zu beschränken, um so von dieser Seite her das Versuchsbild möglichst wenig zu beeinflussen. Auch mußte, um definierte Verhältnisse zu schaffen, der — positive oder negative — Säurezuwachs $\Delta(\text{H}^+)$, an dem einerseits die zugesetzte Essigsäure, andererseits die entstehende

Schwefelsäure (Bisulfat) beteiligt ist, auf ein rechnerisch zugängliches Maß gebracht werden. Schließlich waren aus naheliegenden Gründen die Versuchsmodalitäten zunächst auch derart zu treffen, daß jener Reaktionsanteil, der zu Tetrathionat führt, unter Verhältnissen verläuft, die einen vorausberechenbaren und von sekundären Einflüssen oder Störungen freien Reaktionsgang verbürgen, eine Bedingung, die nach den Untersuchungen des einen von uns an ein gewisses H^+ -Ionenintervall geknüpft ist.

Alle diese verschiedentlichen Erfordernisse sind in einfacher Weise durch entsprechenden Zusatz von CH_3COO^- -Ionen (in Form von Natriumacetat) erfüllt; da diese nach bekannten Prinzipien die nach Reaktion (2) entstehenden H^+ -Ionen unter CH_3COOH -Bildung wegfangen, so ergibt sich die jeweilige Konzentration von CH_3COOH , die durch Reaktion (1) verbraucht, durch Reaktion (2) gebildet wird, wenn (CH_3COOH) die Konzentration der anfänglich vorhandenen Essigsäure, (CH_3COONa) die des zugesetzten Acetats bedeutet, zu

$$(CH_3COOH) + \frac{y}{4} - x,$$

die der CH_3COO^- -Ionen aber, die durch (1) gebildet, durch (2) verbraucht werden, zu

$$\alpha \left[(CH_3COONa) - \frac{y}{4} + x \right],$$

wenn α der Dissoziationsgrad des Acetats bei den betreffenden Konzentrationsverhältnissen ist. Da die Dissoziationskonstante der Essigsäure

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \text{ (25}^\circ \text{ C.)},$$

so wird die jeweilige H^+ -Ionenkonzentration:

$$[H^+] = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \frac{(CH_3COOH) + \left(\frac{y}{4} - x\right)}{\alpha \left[(CH_3COONa) - \left(\frac{y}{4} - x\right) \right]}.$$

Man erkennt, daß es mithin bei Gegenwart überschüssiger Essigsäure und überschüssigen Natriumacetats gelingt, $[H^+]$ während der Reaktion praktisch konstant zu halten, und daß im Rahmen dieses Überschusses auch leicht den beiden anderen Bedingungen der, soweit erforderlich, annähernden Unabhängigkeit der H^+ -Ionenkonzentration von den speziellen Versuchsverhältnissen und deren Einhaltung in geeigneten Konzentrationsgrenzen Rechnung getragen werden kann.

Der Dissoziationsgrad des Acetats wurde aus den Leitfähigkeiten nach den Kohlrausch-Holborn'schen Tabellen berechnet. Die Zurückdrängung der Dissoziation durch die dem Dissoziationsgleichgewichte des Thiosulfats, Tetrathionats und Sulfats entstammenden Na^+ -Ionen ist theoretisch nicht wohl berechenbar; ihre Berücksichtigung konnte um so eher unterbleiben, als Acetat stets im Überschuß zugegen war.

Sämtliche Versuche wurden in einem mit Rührwerk versehenen Thermostaten bei $25^\circ C$. durchgeführt. Der Titer der Vorratslösungen von $Na_2S_2O_3$ und H_2O_2 wurde auf KJO_3 oder $K_2Cr_2O_7$, beziehungsweise auf $KMnO_4$ gestellt und außerdem nach den im Abschnitte *B* ausführlich beschriebenen Methoden bestimmt; ersterer wurde wiederholt, der letztere täglich geprüft. Um sich vor Ungenauigkeiten der Büretten, Pipetten etc. unabhängig zu stellen, wurde überdies der Anfangstiter der jeweiligen Reaktionslösungen ausnahmslos durch Sonderbestimmungen ermittelt, indem jede Komponente für sich titriert wurde, nach Verdünnen der gleichen Anzahl Kubikzentimeter Urlösung im gleichen Kolben auf das gleiche Volumen, wie sie bei dem nachfolgenden kinetischen Versuche in Anwendung kamen, und unter Einhaltung der gleichen Bestimmungsmethode. Zur Herstellung der erforderlichen CH_3COOH -, CH_3COONa - und MoO_3 -Konzentrationen dienten gleichfalls Vorratslösungen genau bekannten Gehaltes. Das Reaktionsvolumen betrug im allgemeinen 200 cm^3 ; die Ingangsetzung der Reaktion erfolgte in der Regel durch Einpipettieren der entsprechenden Anzahl Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$ -Lösung (im Thermostaten gleich dem Verdünnungswasser auf 25° vorgewärmt) in die im Thermostaten befindliche, die übrigen Bestandteile bereits enthaltende Lösung und schleuniges Auffüllen auf die Marke (200 cm^3); als

Reaktionsgefäß dienten kubizierte Glaskolben. Die jeweiligen Entnahmen betragen 20 cm^3 .

Zu nahezu sämtlichen Versuchen wurden unter genau gleichen Anfangsbedingungen Parallelversuche durchgeführt. In den nachfolgenden Zusammenstellungen finden sich je zwei dieser Parallelversuche in einer einzigen Tabelle vereinigt; die derselben Versuchsreihe entnommenen, zusammengehörigen Zahlen sind durch Beisetzung, beziehungsweise Fortlassung eines Sternchens (*) gekennzeichnet. Die fast durchwegs sehr befriedigende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird auf diese Weise gut veranschaulicht.

I. Ordnung der Reaktion in bezug auf H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Die Versuche wurden bei gleicher MoO_3 -Konzentration und bei gleicher (niedriger) und — nach Obigem — praktisch konstant gehaltenen H^+ -Ionenkonzentration durchgeführt. Das Zusammenbestehen der beiden Reaktionen (1) und (2) ließ naturgemäß die üblichen kinetischen Methoden zunächst als unanwendbar erscheinen. Da wir jedoch oben nachgewiesen haben, daß die Thiosulfatreaktion (1) durch MoO_3 nicht weiter tangiert wird, so konnte die Kinetik dieser letzteren Reaktion gleichsam als Maß für die Kinetik der Sulfatreaktion dienen und durch Vergleichung des Ausmaßes von (1) zu (2) unter wechselnden Bedingungen aus dem bekannten Reaktionsgesetz für (1) das Reaktionsgesetz für (2) abgeleitet werden. Es ist einerseits

$$\frac{dx}{dt} = k_x [a - x - y] \left[b - x - \frac{y}{8} \right], \quad 1)$$

andererseits setzen wir, Konstanz der MoO_3 - und der H^+ -Konzentration vorausgesetzt, nach allgemeinen kinetischen Prinzipien

$$\frac{dy}{dt} = k_y [a - x - y]^p \left[b - x - \frac{y}{8} \right]^q, \quad 2)$$

wo k_x und k_y die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten ($k_x = 1.53$), a und b die anfänglichen Konzentrationen von H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und p und q die Ordnung der Reaktion (2)

in bezug auf H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bedeuten; nach der Bruttogleichung, deren Erfüllung jedoch nach bekannten Erfahrungen hier kaum zu erwarten stand, wäre $p = 4$ und $q = 1$. Es ist demnach

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_x}{k_y} \cdot \frac{1}{[a-x-y]^{p-1} \left[b-x-\frac{y}{8} \right]^{q-1}}$$

oder, unter Einführung der bezüglichen mittleren Konzentrationen zwischen den Zeiten 0 und t , angenähert

$$\frac{x}{y} = \frac{k}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m^{p-1} \cdot [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m^{q-1}},$$

wenn wir

$$\frac{k_x}{k_y} = k$$

setzen. Da sich nun weiterhin das Verhältnis des umgesetzten Wasserstoffsperoxyds und Thiosulfats ergibt zu

$$\frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]} = \frac{x+y}{x+\frac{y}{8}} = \frac{\frac{x}{y} + 1}{\frac{x}{y} + \frac{1}{8}} = f\left(\frac{x}{y}\right),$$

so ist ersichtlich, daß die Untersuchung der Abhängigkeit des Umsetzungsverhältnisses zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat bei gleichgehaltener Konzentration der einen und wechselnder Konzentration der anderen Komponente über die Ordnung von (2) in bezug auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und H_2O_2 zu orientieren imstande ist. Die beiden nachstehenden Zusammenstellungen (Tabellen 7 und 8) enthalten einige der diesbezüglichen Resultate.

Tabelle 7 läßt in beiden Versuchsserien deutlich erkennen, daß bei gleicher H_2O_2 -Konzentration und sonstigen übereinstimmenden Versuchsbedingungen die Menge umgesetzten Thiosulfats für gleichen H_2O_2 -Verbrauch von der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration, die wir bei unseren Versuchen im Verhältnisse von 5:1 variierten, vollständig unabhängig ist, oder

Tabellen 7 und 8.

Anfangskonzentrationen				Endkonzentrationen			$\Delta[H_2O_2]$	$\Delta[Na_2S_2O_3]$	$\Delta[H_2O_2]$ $\Delta[Na_2S_2O_3]$
H_2O_2	$Na_2S_2O_3$	CH_3COOH	CH_3COONa	MoO_3	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$			
0-00950	0-00517				0-000	0-00120	0-00950	0-00397	2-39
0-01094	0-01049	0-03	0-02	$5 \cdot 10^{-6}$	0-000	0-00608	0-01094	0-00441	2-49
0-01035	0-01975				0-000	0-01535	0-01035	0-00440	2-36
0-00950	0-02761				0-000	0-02344	0-00950	0-00447	2-28
0-02132	0-03015				0-000	0-02507	0-02132	0-00508	4-2
0-02132	0-05634	0-06	0-48	$24 \cdot 10^{-3}$	0-000	0-05125	0-02132	0-00509	4-2
Tabelle 7.									
Tabelle 8.									
0-00550	0-01066				0-000	0-00892	0-00550	0-00174	3-16
0-01818	0-01066	0-24	0-16	$5 \cdot 10^{-5}$	0-000	0-00186	0-01818	0-00880	2-06
0-03097	0-01290				0-01096	0-0000	0-02001	0-01290	1-55
0-00965	0-00980				0-000	0-00570	0-00965	0-00410	2-35
0-02025	0-00980	0-03	0-02	$5 \cdot 10^{-6}$	0-00595	0-00081	0-01430	0-00899	1-59
0-03047	0-00980				0-01607	0-0000	0-01440	0-00980	1-47

mit anderen Worten, daß, wie die Konstanz der letzten Kolonne beweist, das »Ausbeuteverhältnis« $\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}$ keine Funktion der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration ist. Das kann aber unter Zugrundelegung des p. M 459 [S 1417] angegebenen Schemas nur dann der Fall sein, wenn

$$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]^{q-1} = \text{konstant},$$

was offenbar nur zutreffen kann, wenn $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]^{q-1} = 1$, d. h. wenn $q-1 = 0$,

$$q = 1.$$

Die in Rede stehende Reaktion (2) ist demnach bezüglich Thiosulfats erster Ordnung.

In Tabelle 8, in der sich das Umsetzungsverhältnis für jeweils gleiche Konzentrationen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aber verschiedene Konzentrationen H_2O_2 berechnet findet, ist die Konstanz dieses Verhältnisses verschwunden. Gleiche Mengen H_2O_2 gleicher Konzentration bedürfen also in Gegenwart von MoO_3 zu ihrer Reduktion wohl gleiche Mengen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ beliebiger Konzentration (Tabelle 7), gleiche Mengen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gleicher Konzentration bedürfen indessen zu ihrer Oxydation verschiedene Mengen H_2O_2 verschiedener Konzentration (Tabelle 8). Die in der letzten Kolonne der Tabelle 8 verzeichneten Zahlen zeigen einen deutlichen Gang, in der Richtung, daß mit steigender H_2O_2 -Konzentration das Äquivalentverhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sinkt, die von gleichen H_2O_2 -Mengen oxydierten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Mengen also ansteigen; an der Hand der p. M 459 [S 1417] aufgestellten Beziehung, die nun die Form

$$\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]} = \frac{\frac{x}{y} + 1}{\frac{x}{y} + 0.125} = \frac{k + [\text{H}_2\text{O}_2]_m^{p-1}}{k + 0.125 [\text{H}_2\text{O}_2]_m^{p-1}}$$

annimmt, ist dies aber, wie sich durch Diskussion des letztgenannten Ausdruckes leicht ergibt, nur dann möglich, wenn $[\text{H}_2\text{O}_2]^{p-1}$ mit wachsendem H_2O_2 sinkt, d. h. wenn

$$p-1 < 0; \quad p < 1.$$

Da nun — zwar nicht mit Notwendigkeit, aber mit großer Wahrscheinlichkeit — der Exponent p keine gebrochene und keine negative Zahl sein wird, so folgt, unter dieser Voraussetzung eindeutig,

$$p = 0.$$

Die in Rede stehende Reaktion (2) ist also bezüglich des Wasserstoffsperoxyds nullter Ordnung; die kinetischen Versuche haben diese Schlußfolgerung bestätigt.

Hiernach lauten die beiden simultanen¹ Differentialgleichungen, die in Gegenwart von Molybdänsäure bei konstanter MoO_3 - und H^+ -Konzentration den zeitlichen Verlauf der beiden in einer H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -haltigen Lösung vor sich gehenden Reaktionen (1) und (2) bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{S}_4\text{O}_6'')}{dt} &= \frac{dx}{dt} = k_x [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \\ &= k_x [a - x - y] \left[b - x - \frac{y}{8} \right] \quad 1) \end{aligned}$$

$$\frac{d(\text{SO}_4'')}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_y [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = k_y \left[b - x - \frac{y}{8} \right] \quad 2)$$

und die das gegenseitige Ausmaß der Tetrathionat- und Sulfatreaktion bestimmende Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_x}{k_y} [a - x - y] = k [a - x - y].$$

Die Integration dieser Differentialgleichung gibt

$$x = a - \frac{ky - 1}{k} + C \cdot e^{-ky},$$

die Integrationskonstante C ermittelt sich aus den Anfangsbedingungen $x = 0$, $y = 0$ zu

$$C = - \left(a + \frac{1}{k} \right),$$

¹ Vgl. R. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie, 30 (1899), 593; 35 (1900), 513; 39 (1902), 257.

woraus

$$x = \left(a + \frac{1}{k}\right) \cdot (1 - e^{-ky}) - y$$

folgt oder

$$y = \frac{1}{k} \ln \frac{ak+1}{(a-x-y)k+1} = \frac{2 \cdot 3}{k} \log \frac{ak+1}{(a-x-y)k+1}$$

Diese Gleichung erlaubt, aus der jeweils vorhandenen H_2O_2 -Konzentration $[a-x-y]$ den auf Reaktion (2) entfallenden Anteil y zu berechnen; sie gilt der Voraussetzung nach für den nach obigem unter bestimmten Versuchsbedingungen annähernd erreichbaren Fall der Konstanz der H^+ -Ionen.

Das Gesetz der zeitlichen Abhängigkeit von y resultiert durch Einsetzung der eben erhaltenen Beziehung zwischen x und y in die Differentialgleichung 2), die durch Substitution von x die Form

$$\frac{dy}{dt} = k_y \left[b - \left(a + \frac{1}{k}\right) (1 - e^{-ky}) + \frac{7y}{8} \right]$$

erhält oder

$$\int \frac{dy}{\left(b - a - \frac{k_y}{k_x}\right) + \left(a + \frac{k_y}{k_x}\right) \cdot e^{-\frac{k_x}{k_y} \cdot y} + \frac{7y}{8}} = k_y t + \text{konst.}$$

Die numerische Auswertung dieses Integrals, etwa mit Hilfe eines Näherungsweges, durch Entwicklung der e -Potenz in eine Potenzreihe, würde außerordentlich umständliche Rechenoperationen bedingen und die experimentelle Prüfung der funktionellen Beziehung zwischen y und t und in noch höherem Grade zwischen x und t sehr erschweren; auch die graphische Auswertung, die wir versuchten, ist recht mühselig und undurchsichtig. Die Rechnung läßt sich indessen ohne Einbuße an Beweiskraft wesentlich vereinfachen, wenn man, wie wir es schon gelegentlich früher getan haben (Tabelle 6), die beiden Differentialgleichungen 1) und 2) in ihrer nicht integrierten Gestalt verwendet, unter Einsetzung der zwischen 0 und t vorhandenen mittleren Konzentrationen; dies hat außerdem noch den Vor-

zug, daß wir jede der beiden Konstanten getrennt erhalten. Es wird dann

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m \cdot [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m} = k_x (= 1.53)$$

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{y}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m} = k_y.$$

Die erstere Gleichung haben wir bereits verifiziert, die Konstante findet sich jedoch auch in den nachfolgenden Tabellen fast stets berechnet; zum Nachweis des Bestandes der zweiten Gleichung geben wir zunächst die folgenden Zahlenreihen, die den zeitlichen Reaktionsverlauf bei wechselnden H_2O_2 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen, aber jeweils gleicher MoO_3 - und H^+ -Ionen-Konzentration betreffen, und deren Endergebnis teilweise schon an früherer Stelle (Tabelle 7 und 8) diskutiert wurde; in den ersten Kolonnen finden sich die den verschiedenen Zeiten (Minuten) entsprechenden Konzentrationen und Konzentrationsabnahmen von H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aus welcher letzteren x und y folgen; die Geschwindigkeitskoeffizienten k_x und k_y sind gemäß den vorstehenden Gleichungen aus den ebenfalls verzeichneten Mittelwerten $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$ und $[\text{H}_2\text{O}_2]_m$ berechnet und deren durchschnittlicher Mittelwert angeführt, der hier, wie in den übrigen Kolonnen, unter Hinweglassung der ersichtlich abliegenden, beziehungsweise dem allerletzten Reaktionsstadium zugeordneten, geklammerten Zahlen ermittelt wurde. Mit dem hieraus folgenden Geschwindigkeitsquotienten

$$k = \frac{k_x \text{ Mittel}}{k_y \text{ Mittel}}$$

sind dann weiterhin unter $y_{\text{ber.}}$ nach der p. M 463 [S 1421] abgeleiteten, unter den genannten Voraussetzungen strengen logarithmischen Formel aus den jeweiligen H_2O_2 -Konzentrationen der theoretische Wert von y berechnet.

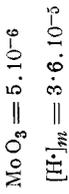
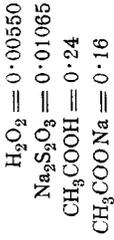
In der nächsten Kolonne findet sich unter $\left(\frac{y}{4} - x\right)$ die während des Reaktionsablaufes eintretende Konzentrationsveränderung an Gesamtsäure angeführt, die nach Früherem

entgegengesetzt gleich der Konzentrationsänderung an Acetat ist; ihr durchschnittlicher¹ Wert führt unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades von essigsauerm Natrium, wie p. M 456 [S 1414] erörtert, zu der während des Versuches vorhandenen mittleren H⁺-Ionenkonzentration; der Umstand, daß diese sich trotz gleicher Anfangsbedingungen naturgemäß nicht völlig übereinstimmend ergeben kann, ist bei der Kritik der Versuchsergebnisse wohl zu berücksichtigen.

Hier wie auch im folgenden waren zur experimentellen Festlegung der obwaltenden Beziehungen die Versuchsreihen zu einem größeren Umfange auszudehnen, als dies sonst wohl erforderlich ist; die Konkurrenz zweier Reaktionen, von denen die eine in ihrem Verlauf vorerst noch unbekannt war, die andere unter gewissen Bedingungen leicht sekundären Störungen unterworfen sein kann, und deren Einzelverlauf selbst wieder nur an der Hand von Mittelwerten verfolgt werden konnte, ließ uns in Hinblick auch auf gewisse, bereits geschilderte Schwierigkeiten der Bestimmungsmethoden die Sammlung eines möglichst umfangreichen Zahlenmaterials wünschenswert erscheinen.

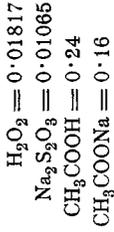
¹ Die einwandfreie Berechnung des Durchschnittswertes unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung der Säure als Funktion der Zeit konnte hier durch die einfachere Berechnung des arithmetischen Mittels aus den Einzelbestimmungen ersetzt werden, da es sich hier bloß um eine Korrekturgröße handelt, die gemäß der Versuchsanordnung die durchschnittliche Konzentration der H⁺-Ionen nicht wesentlich zu beeinflussen vermag.

Tabelle 9.



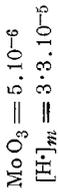
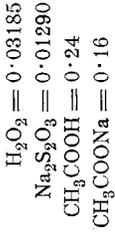
<i>l</i>	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	<i>y</i>	<i>x</i>	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	<i>k_x</i>	<i>k_y</i>	<i>y</i> ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$
0	0.01065	—	0.00550	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.01017	0.00048	0.00435	0.00115	0.00076	0.00039	0.01041	0.00492	1.46	0.0146	0.00075	-0.00020	0.51
7*	0.01000	0.00065	0.00415	0.00135	0.00080	0.00055	0.01032	0.00482	1.58	(0.0111)	0.00089	-0.00035	0.69
10	0.00975	0.00090	0.00357	0.00193	0.00118	0.00075	0.01020	0.00453	1.62	(0.0116)	0.00131	-0.00046	0.64
13*	0.00957	0.00108	0.00280	0.00270	0.00185	0.00085	0.01011	0.00415	1.56	0.0141	0.00186	-0.00039	0.46
18*	0.00925	0.00140	0.00162	0.00388	0.00284	0.00104	0.00995	0.00356	1.63	0.0159	0.00283	-0.00033	0.37
19	0.00925	0.00140	0.00167	0.00383	0.00278	0.00105	0.00995	0.00358	1.55	0.0147	0.00278	-0.00036	0.38
25*	0.00897	0.00168	0.00072	0.00478	0.00349	0.00129	0.00981	0.00311	1.69	0.0142	0.00364	-0.00042	0.40
25	0.00900	0.00165	0.00062	0.00488	0.00368	0.00120	0.00982	0.00306	1.60	0.0150	0.00372	-0.00028	0.33
32*	0.00890	0.00175	0.00035	0.00515	0.00389	0.00126	0.00977	0.00292	(1.38)	(0.0124)	0.00388	-0.00029	0.33
38*	0.00888	0.00177	0.00032	0.00518	0.00390	0.00128	0.00977	0.00291	(1.20)	(0.0105)	0.00399	(-0.00027)	0.32
Mittel.....										1.58	0.0147	-0.00034	
k = 107.5													

Tabelle 10.



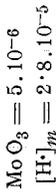
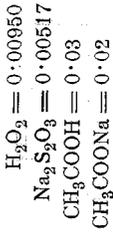
<i>t</i>	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	<i>y</i>	<i>x</i>	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	<i>k_x</i>	<i>k_y</i>	<i>y</i> ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$
0	0.01065	—	0.01817	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.00935	0.00130	0.01675	0.00142	0.00013	0.00129	0.01000	0.01746	1.48	(0.0260)	0.00052	-0.00118	(9.91)
7*	0.00890	0.00175	0.01575	0.00242	0.00077	0.00165	0.00977	0.01696	1.43	(0.0113)	0.00094	-0.00146	2.15
11	0.00815	0.00250	0.01442	0.00375	0.00144	0.00231	0.00940	0.01629	1.38	(0.0139)	0.00149	-0.00195	1.62
15*	0.00725	0.00340	0.01281	0.00536	0.00224	0.00312	0.00895	0.01549	1.50	0.0169	0.00220	-0.00256	1.40
20	0.00665	0.00400	0.01187	0.00630	0.00263	0.00373	0.00865	0.01502	1.44	0.0152	0.00270	-0.00309	1.41
25*	0.00582	0.00483	0.01020	0.00797	0.00357	0.00440	0.00823	0.01418	1.51	0.0174	0.00354	-0.00351	1.23
35	0.00497	0.00568	0.00840	0.00977	0.00468	0.00509	0.00781	0.01328	1.41	0.0171	0.00478	-0.00392	1.08
50*	0.00365	0.00700	0.00557	0.01260	0.00639	0.00621	0.00726	0.01216	1.37	0.0165	0.00593	-0.00452	1.04
55	0.00387	0.00678	0.00615	0.01202	0.00600	0.00602	0.00715	0.01187	1.33	0.0163	0.00631	-0.00462	0.98
80	0.00270	0.00795	0.00322	0.01495	0.00800	0.00695	0.00667	0.01069	—	0.0150	0.00796	-0.00495	0.87
90*	0.00255	0.00810	0.00225	0.01592	0.00894	0.00698	0.00660	0.01021	—	0.0150	0.00875	-0.00475	0.78
100	0.00230	0.00835	0.00250	0.01567	0.00839	0.00738	0.00647	0.01033	—	(0.0130)	0.00854	-0.00529	0.88
110*	0.00220	0.00845	0.00135	0.01682	0.00958	0.00724	0.00642	0.00976	—	(0.0138)	0.00955	-0.00485	0.76
160*	0.00200	0.00865	0.00017	0.01800	0.01064	0.00736	0.00632	0.00917	—	—	0.01062	-0.00470	0.69
180	0.00185	0.00880	0.00027	0.01790	0.01040	0.00750	0.00625	0.00922	—	—	0.01054	(-0.00490)	0.72
Mittel										1.42	0.0162	-0.00367	—
k = 87.9													

Tabelle 11.



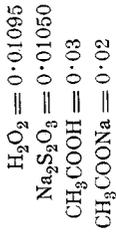
t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$
0	0.01290	—	0.03185	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.01050	0.00240	0.02962	0.00223	—	—	0.01170	0.03073	—	—	—	—	—
11	0.00812	0.00478	0.02560	0.00625	0.00168	0.00457	0.01051	0.02872	1.35	0.0145	0.00167	-0.00415	2.72
16	0.00645	0.00645	0.02317	0.00868	0.00255	0.00613	0.00967	0.02751	1.50	0.0165	0.00242	-0.00549	2.41
21	0.00522	0.00768	0.02142	0.01043	0.00314	0.00729	0.00906	0.02663	1.44	0.0165	0.00291	-0.00651	2.22
36	0.00255	0.01035	0.01785	0.01400	0.00417	0.00983	0.00772	0.02485	1.43	0.0150	0.00417	-0.00879	2.26
56	0.00132	0.01153	0.01502	0.01683	0.00600	0.01083	0.00711	0.02343	—	0.0151	0.00527	-0.00933	(2.81)
76	0.00060	0.01230	0.01320	0.01865	0.00725	0.01140	0.00675	0.02252	—	0.0142	0.00610	-0.00959	1.58
							Mittel		1.43	0.0153		-0.00731	
										$k = 93.5$			

Tabelle 12.



t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$
0	0.00517	—	0.00950	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0.00490	0.00027	0.00922	0.00028	0.00001	0.00027	0.00503	0.00936	(1.91)	—	0.00001	-0.00037	—
5*	0.00477	0.00040	0.00905	0.00045	0.00006	0.00039	0.00497	0.00927	1.69	—	0.00002	-0.00037	6.5
8	0.00447	0.00070	0.00867	0.00083	0.00015	0.00068	0.00482	0.00908	1.70	—	0.00039	-0.00064	4.1
10*	0.00440	0.00077	0.00847	0.00103	0.00029	0.00074	0.00478	0.00898	1.73	—	0.00050	-0.00067	2.5
14	0.00402	0.00115	0.00745	0.00205	0.00103	0.00102	0.00459	0.00847	1.85	0.0160	0.00102	-0.00076	1.0
24	0.00352	0.00165	0.00652	0.00298	0.00152	0.00146	0.00434	0.00801	1.75	0.0146	0.00159	-0.00108	0.96
30*	0.00320	0.00197	0.00565	0.00385	0.00215	0.00170	0.00418	0.00757	1.79	0.0172	0.00209	-0.00116	0.80
50	0.00250	0.00267	0.00430	0.00520	0.00289	0.00231	0.00383	0.00690	1.53	0.0156	0.00291	-0.00133	0.68
60	0.00230	0.00287	0.00342	0.00608	0.00367	0.00241	0.00373	0.00646	1.75	0.0151	0.00285	-0.00159	(0.80)
70*	0.00197	0.00320	0.00242	0.00708	0.00443	0.00265	0.00357	0.00596	1.67	0.0163	0.00355	-0.00149	0.66
80	0.00190	0.00327	0.00255	0.00695	0.00420	0.00275	0.00353	0.00602	1.78	0.0178	0.00432	-0.00155	0.60
90*	0.00165	0.00352	0.00170	0.00780	0.00489	0.00291	0.00341	0.00560	1.62	0.0149	0.00426	-0.00170	0.65
110*	0.00142	0.00375	0.00077	0.00873	0.00569	0.00304	0.00329	0.00523	1.70	0.0159	0.00500	-0.00169	0.59
120	0.00147	0.00370	0.00047	0.00903	0.00609	0.00294	0.00332	0.00498	1.61	0.0155	0.00579	-0.00162	0.53
150*	0.00122	0.00395	0.00010	0.00940	0.00623	0.00317	0.00318	0.00480	1.48	0.0153	0.00607	-0.00144	0.48
									(1.39)	(0.0131)	0.00646	(-0.00162)	0.51
							Mittel		1.69	0.0160		-0.00116	
									$k = 105.5$				

Tabelle 13.



t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\frac{y}{x + \frac{y}{8}}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$
0	0.01050	—	0.01095	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	0.00885	0.00165	0.00832	0.00263	0.00112	0.00151	0.00967	0.00963	1.82	(0.0129)	0.00129	-0.00123	1.35
22	0.00740	0.00310	0.00530	0.00565	0.00292	0.00273	0.00895	0.00812	1.71	0.0148	0.00305	-0.00200	0.97
36	0.00672	0.00378	0.00295	0.00800	0.00482	0.00318	0.00861	0.00695	1.48	0.0156	0.00475	-0.00198	0.66
44	0.00640	0.00410	0.00175	0.00920	0.00583	0.00337	0.00845	0.00635	1.43	0.0157	0.00563	-0.00191	0.58
52	0.00620	0.00430	0.00127	0.00968	0.00616	0.00352	0.00835	0.00611	(1.33)	0.0142	0.00602	-0.00198	0.57
59	0.00607	0.00443	0.00065	0.01030	0.00671	0.00359	0.00828	0.00580	(1.27)	(0.0138)	0.00661	-0.00191	0.54
66	0.00607	0.00443	0.00060	0.01035	0.00677	0.00358	0.00828	0.00577	—	—	0.00665	(-0.00189)	0.53
							Mittel.....		1.61	0.0151		-0.00183	
									$k = 107.0$				

Tabelle 14.

$\text{MnO}_3 = 5 \cdot 10^{-6}$
 $[\text{H}^+]_{\text{m}} = 2 \cdot 9 \cdot 10^{-6}$
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01037$
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0 \cdot 01977$
 $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 03$
 $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_{\text{m}}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{m}}$	k_x	k_y	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01977	—	0·01037	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·01940	0·00037	0·00935	0·00102	0·00074	0·00028	0·01958	0·00986	—	0·0189	—0·00010
2*	0·01947	0·00030	0·00957	0·00080	0·00057	0·00023	0·01962	0·00997	—	0·0145	—0·00009
15	0·01697	0·00280	0·00342	0·00695	0·00474	0·00221	0·01837	0·00689	(1·16)	0·0173	—0·00103
15*	0·01697	0·00280	0·00432	0·00605	0·00371	0·00234	0·01837	0·00734	(1·16)	0·0135	—0·00142
48	0·01530	0·00447	0·00027	0·01010	0·00643	0·00367	0·01753	0·00534	—	—	—0·00207
							Mittel.....		—	0·0160	—0·00094

Tabelle 15.

$$\text{MoO}_3 = 5 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+]_m = 2 \cdot 7 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 00950$$

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 02760$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 03$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y-x}{4}$
0	0·02760	—	0·00950	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·02660	0·00100	0·00855	0·00095	0·00006	0·00089	0·02710	0·00902	1·82	—	0·00046	—0·00088
7	0·02512	0·00248	0·00450	0·00500	0·00288	0·00212	0·02636	0·00700	1·64	0·0156	0·00290	—0·00135
11	0·02407	0·00353	0·00190	0·00760	0·00465	0·00295	0·02583	0·00570	1·82	0·0163	0·00482	—0·00179
18	0·02350	0·00410	0·00087	0·00863	0·00516	0·00347	0·02555	0·00518	1·46	(0·0112)	0·00582	—0·00218
30	0·02345	0·00415	5·00040	0·00910	0·00565	0·00345	0·02552	0·00495	(1·06)	—	0·00617	—0·00204
							Mittel,		1·68	0·0159		—0·00165
										$k = 105 \cdot 5$		

Tabelle 16.

$\text{MoO}_3 = 10^{-5}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01070$ $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 03$
 $[\text{H}^+]_m = 3 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01032$ $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y'_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$
0	0·01032	—	0·01070	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00972	0·00060	0·01000	0·00070	—	—	0·01002	0·01035	—	—	—	—	—	—
8	0·00892	0·00140	0·00712	0·00358	0·00249	0·00109	0·00962	0·00891	1·79	0·0324	0·00242	-0·00047	0·44	49·5
11*	0·00870	0·00162	0·00675	0·00395	0·00266	0·00129	0·00951	0·00872	1·41	0·0254	0·00273	-0·00065	0·49	56·5
13	0·00825	0·00207	0·00475	0·00595	0·00443	0·00152	0·00928	0·00772	1·74	0·0360	0·00423	-0·00040	0·34	44·0
17*	0·00795	0·00237	0·00480	0·00610	0·00426	0·00184	0·00913	0·00765	1·55	0·0275	0·00436	-0·00078	0·43	58·2
19	0·00775	0·00257	0·00247	0·00723	0·00532	0·00191	0·00903	0·00658	1·69	0·0310	0·00618	-0·00047	0·36	54·7
23*	0·00755	0·00277	0·00190	0·00880	0·00689	0·00191	0·00883	0·00630	1·48	0·0336	0·00675	-0·00019	0·28	44·5
25	0·00737	0·00295	0·00087	0·00983	0·00786	0·00197	0·00884	0·00578	1·64	0·0356	0·00765	-0·00001	0·25	43·5
29*	0·00725	0·00307	0·00065	0·01005	0·00798	0·00207	0·00878	0·00567	1·44	0·0314	0·00784	-0·00008	0·26	46·0
31	0·00725	0·00307	0·00005	0·01065	0·00866	0·00199	0·00878	0·00537	(1·37)	0·0319	0·00847	+0·00017	0·21	—
34*	0·00722	0·00310	0·00010	0·01060	0·00857	0·00203	0·00877	0·00540	(1·26)	0·0288	0·00840	(+0·00011)	0·24	—
Mittel										1·59	0·0314	-0·00032	—	48·2
										$k = 50 \cdot 6$				

Tabelle 17.

$\text{MoO}_3 = 10^{-6}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01985$ $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 06$
 $[\text{H}^+]_m = 3 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01085$ $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 04$

<i>t</i>	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	<i>y</i>	<i>x</i>	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	<i>k_x</i>	<i>k_y</i>	<i>y</i> ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_m$
0	0.01085	—	0.01935	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0.00982	0.00103	0.01785	0.00150	0.00053	0.00097	0.01023	0.01860	1.69	(0.0171)	0.00088	-0.00083	1.84	(99.0)
5*	0.00962	0.00123	0.01685	0.00250	0.00145	0.00105	0.01023	0.01810	(1.13)	0.0284	0.00138	-0.00069	0.73	40.4
8	0.00860	0.00225	0.01477	0.00458	0.00266	0.00192	0.00972	0.01706	1.45	0.0342	0.00260	-0.00126	0.73	41.7
10*	0.00847	0.00238	0.01425	0.00510	0.00311	0.00199	0.00966	0.01680	1.23	0.0312	0.00294	-0.00121	0.64	38.1
13	0.00755	0.00330	0.01220	0.00715	0.00440	0.00275	0.00920	0.01577	1.46	0.0368	0.00433	-0.00165	0.63	40.0
15*	0.00750	0.00335	0.01192	0.00743	0.00466	0.00277	0.00917	0.01563	1.29	0.0339	0.00449	-0.00161	0.60	38.4
19	0.00665	0.00420	0.00982	0.00953	0.00609	0.00344	0.00875	0.01458	1.42	0.0366	0.00600	-0.00192	0.57	39.1
25*	0.00617	0.00468	0.00802	0.01133	0.00760	0.00373	0.00851	0.01368	1.28	0.0358	0.00723	-0.00183	0.49	35.9
30	0.00557	0.00528	0.00652	0.01283	0.00863	0.00420	0.00821	0.01293	1.32	0.0350	0.00840	-0.00204	0.49	38.8
40*	0.00505	0.00580	0.00430	0.01505	0.01057	0.00448	0.00795	0.01182	(1.24)	0.0333	0.01030	-0.00184	0.42	35.5
45	0.00452	0.00630	0.00257	0.01678	0.01198	0.00480	0.00770	0.01096	(1.27)	0.0346	0.01178	-0.00181	0.40	36.6
50*	0.00415	0.00670	0.00042	0.01893	0.01217	0.00481	0.00768	0.01086	(1.15)	0.0316	0.01200	-0.00177	0.35	32.2
60	0.00415	0.00670	0.00042	0.01893	0.01398	0.00495	0.00750	0.00988	(1.12)	0.0311	0.01371	-0.00146	0.35	35.5
65*	0.00415	0.00670	0.00040	0.01895	0.01400	0.00495	0.00750	0.00987	—	—	0.01390	-0.00145	0.35	(35.5)
70	0.00410	0.00675	0.00022	0.01913	0.01415	0.00498	0.00747	0.00978	—	—	0.01400	-0.00144	0.35	(35.9)
Mittel										1.39	0.0335	-0.00153		37.7
k = 41.5														

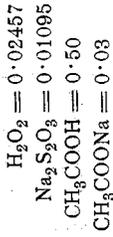
Tabelle 18.

$H_2O_2 = 0.01225$
 $Na_2S_2O_3 = 0.01095$
 $CH_3COOH = 0.50$
 $CH_3COONa = 0.03$

$MoO_3 = 3 \cdot 10^{-6}$
 $[H]_m = 36 \cdot 10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y} \frac{1}{[H_2O_2]_m}$
0	0.01095	—	0.01225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0.01020	0.00075	0.01000	0.00225	0.00172	0.00053	0.01057	0.01112	1.50	(0.0545)	0.00173	-0.00010	0.31	27.7
7	0.00935	0.00160	0.00657	0.00568	0.00466	0.00102	0.01015	0.00941	1.53	0.0656	0.00461	+0.00014	0.22	23.3
12	0.00855	0.00240	0.00280	0.00945	0.00805	0.00140	0.00975	0.00752	1.59	0.0689	0.00806	+0.00061	0.17	23.2
17	0.00810	0.00285	0.00075	0.01150	0.00989	0.00161	0.00952	0.00650	1.53	0.0611	0.00996	+0.00086	0.16	25.0
22	0.00802	0.00293	0.00025	0.01200	0.01038	0.00162	0.00948	0.00625	(1.24)	(0.0497)	0.01052	+0.00097	0.16	25.0
27	0.00800	0.00295	0.00020	0.01205	0.01040	0.00165	0.00947	0.00622	—	(0.0407)	0.01055	(+0.00095)	0.16	(25.5)
Mittel										1.56	0.0652	+0.00054		24.8
Mittel										$k = 24.0$				

Tabelle 19.



t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$
0	0.01095	—	0.02457	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0.00855	0.00240	0.01870	0.00587	0.00397	0.00190	0.00975	0.02163	1.50	0.0381	0.00392	-0.00091	0.48	22.0	22.0
14	0.00640	0.00455	0.01287	0.01170	0.00816	0.00354	0.00887	0.01872	1.56	0.0673	0.00821	-0.00150	0.44	23.2	23.2
21	0.00527	0.00568	0.00895	0.01562	0.01135	0.00427	0.00811	0.01676	1.50	0.0667	0.01137	-0.00143	0.38	23.0	23.0
30	0.00432	0.00663	0.00517	0.01940	0.01460	0.00480	0.00763	0.01487	1.41	0.0639	0.01463	-0.00215	0.33	22.2	22.2
38	0.00377	0.00748	0.00332	0.02125	0.01608	0.00517	0.00736	0.01394	1.33	0.0575	0.01635	-0.00115	0.32	23.1	23.1
45	0.00342	0.00753	0.00100	0.02357	0.01833	0.00524	0.00718	0.01278	1.27	0.0567	0.01855	-0.00066	0.29	23.0	23.0
60	0.00332	0.00763	0.00035	0.02422	0.01895	0.00527	0.00713	0.01246	—	—	0.01980	-0.00053	0.28	22.4	22.4
Mittel										1.49	0.0665	-0.00119		22.7	
										$k = 22.4$					

Die in vorstehenden Tabellen enthaltenen Resultate sind in nachfolgender Zusammenstellung (Tabelle 20) vereinigt.

Tabelle 20.

Tab. Nr.	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	[H] rund	Mo O ₃	k _y	k _x	k
9	0·00550	0·01065	3·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	0·0147	1·58	107·5
10	0·01817	0·01065			0·0162	1·42	87·9
11	0·03185	0·01290			0·0153	1·43	93·5
12	0·00950	0·00517			0·0160	1·69	105·5
13	0·01095	0·01050			0·0151	1·61	107·0
14	0·01037	0·01977			0·0160	—	—
15	0·00950	0·02760			0·0159	1·68	105·5
					Mittel	0·0156	1·57
16	0·01070	0·01032	1·10 ⁻⁵	0·0314	1·59	50·6	
17	0·01935	0·01085		0·0335	1·39	41·5	
				Mittel	0·0324	1·49	46·0
18	0·01225	0·01095	35·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁶	0·0652	1·56	24·0
19	0·02457				0·0665	1·49	22·4
					Mittel	0·0658	1·53
				Gesamtmittel	1·54		

Man erkennt, daß sich k_y sowohl innerhalb jeder Versuchsreihe als auch, was wesentlich erscheint, bei wechselnder Anfangskonzentration, die für H₂O₂ und Na₂S₂O₃ etwa im Verhältnis von je 1 : 6 variiert wurde, als so gut konstant erweist,

als es bei Zugrundelegung einerseits von Mittelwerten, andererseits von Differenzbestimmungen nur zu erwarten steht; die aus dem Umsetzungsverhältnisse gezogenen Schlüsse finden sich also durch Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion bestens bestätigt. Der durch MoO_3 — katalytisch — zu Sulfat abgelenkte Bruchteil der Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat verläuft mithin nach der monomolekularen Gleichung

$$\frac{dy}{dt} = k_y \left[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - x - \frac{y}{8} \right]$$

$[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$ ist die Anfangskonzentration an Thiosulfat] oder — losgelöst von der sie begleitenden Tetrathionatreaktion

$$\frac{dy}{dt} = k_y \left[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - \frac{y}{8} \right];$$

sie ist gänzlich unabhängig von der H_2O_2 -Konzentration.

Daß sich parallel zu Sulfat Tetrathionat in normaler Weise bildet, beweist die Konstanz und der numerische Betrag von k_x , der — unabhängig von wechselnden Versuchsbedingungen — insbesondere im Durchschnitt mit der von dem einen von uns für die reine Tetrathionatbildung ermittelten Konstante vorzüglich übereinstimmt. Daß mitunter einzelne Werte beider Konstanten Schwankungen unterworfen sind, und daß insbesondere in der zweiten Hälfte des Reaktionsverlaufes, wo die Zahlenwerte aus dem Mittel bereits erheblich auseinanderliegender Konzentrationen gebildet sind und häufig bereits 80 bis 90% des überhaupt verfügbaren Wasserstoffsperoxyds umgesetzt sind, ein abnehmender Gang deutlich wird, erscheint weiter nicht bemerkenswert; hierbei ist k_x gegen durch die Rechnungsart bedingte Ungenauigkeiten ersichtlicherweise empfindlicher als k_y , und dies drückt sich auch in den einzelnen Zahlenwerten deutlich aus.

Ein weiterer Beweis für die in der Konstanz von k_x und k_y gelegenen Gesetzmäßigkeiten ist die größtenteils sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und theoretisch berechneten, auf Sulfat entfallenden

Reaktionsanteilen y . Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der Sulfatbildung von der H_2O_2 -Konzentration spiegelt sich ferner auch in dem Verhältnisse $\frac{x}{y}$ wider; dieses Verhältnis nimmt mit fortschreitender Reaktion ab, entsprechend der relativen Verlangsamung der Tetrathionatbildung mit sinkendem H_2O_2 -Gehalt; die Geschwindigkeit der Sulfatbildung bleibt ja von dieser Konzentrationsabnahme gänzlich unberührt. Hin-
gegen muß $\frac{x}{y} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^m}{y}$ vom Reaktionsfortschritt annähernd un-
abhängig sein, was auch tatsächlich der Fall ist; in einzelnen
Versuchsreihen, in denen diese Beziehungen besonders deut-
lich zutage treten, finden sich die betreffenden Verhältnisse
berechnet; die Konstanz des letzteren Ausdruckes ist natürlich
gleichbedeutend mit der Konstanz von $k = \frac{k_x}{k_y}$ auch in den
Einzelwerten.

II. Abhängigkeit von der MoO_3 -Konzentration.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der MoO_3 -Konzentration ist teilweise schon aus den vorstehenden Untersuchungen zu ersehen. Wir ergänzen dieselben durch die nachfolgenden Versuchsreihen, bei denen nur mehr jeweils auf möglichste Gleichheit der H^+ -Ionenkonzentration zu achten war. Die Berechnung geschah in gleicher Weise wie vorhin, so daß auch aus diesen Tabellen die erörterten kinetischen Gesetze der Sulfatbildung deutlich hervorgehen. Nur in einem Punkte zeigte sich bei verschiedentlicher Variierung der Versuchsbedingungen eine Unregelmäßigkeit, indem bei besonders geringer H^+ -Ionenkonzentration ($< 4 \cdot 10^{-6}$) und relativ großer MoO_3 -Konzentration¹ k_x , unter Beibehaltung seiner Konstanz während des Reaktionsablaufes, seinem numerischen Betrage nach mit steigendem MoO_3 -Gehalt zunahm. Daß es sich hier bloß um eine sekundäre Erscheinung handelt, geht

¹ Also nur bei raschem Reaktionsverlauf, der sich der Grenze der zeitlichen Verfolgbarkeit nähert.

schon aus dem Umstande hervor, daß dieselbe bereits durch unbedeutende Steigerung der H^+ -Konzentration (z. B. auf etwa $5 \cdot 10^{-6}$) gänzlich zum Verschwinden gebracht werden kann; wir haben aus diesem Grunde diese Angelegenheit, um von unserem Arbeitsziel nicht allzu sehr abzuschwenken, nicht weiter verfolgt, zumal die Erscheinung nicht durchaus reproduzierbar ist und eine Störung der parallelen Sulfatreaktion hiermit in keiner Weise verknüpft ist; dies beweist der Zahlenwert von k_y , der sich den übrigen Resultaten sehr gut einfügt, sowie die unverminderte Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus dem Verhältnisse beider Geschwindigkeitskoeffizienten berechneten y -Werten.

Wir teilen zunächst jene Versuchsgruppen mit, bei denen der MoO_3 -Gehalt bei sonst unveränderten Anfangsbedingungen variiert wurde; diese Anfangsbedingungen sind:

Tabelle	H_2O_2	$Na_2S_2O_3$
21	0·01887	0·01197
22—26	0·02187	0·01257
27—33	0·02128—0·02060	0·00892—0·01000
34—35	0·02172	0·02052
CH_3COOH	CH_3COONa	$[H^+]$
0·03	0·24	
0·0608	0·48	0·3 — $0·37 \cdot 10^{-5}$
0·03	0·15	0·41 — $0·55 \cdot 10^{-5}$
0·50	0·06	14·6 — $15·6 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 21.

$\text{MoO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$

$[\text{H}_2]_m = 0 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y'_{\text{ber.}}$	$\frac{y'}{4} - x$	$\frac{x}{y} \cdot \frac{y}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m}$
0	0·01197	—	0·01887	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01080	0·00117	0·01655	0·00232	0·00132	0·00100	0·01138	0·01771	1·65	0·0386	0·00137	-0·00056	43·9
5*	0·01017	0·00180	0·01487	0·00400	0·00251	0·00149	0·01107	0·01687	1·60	0·0454	0·00241	-0·00086	35·6
10*	0·00880	0·00317	0·01182	0·00705	0·00444	0·00261	0·01038	0·01584	1·64	0·0428	0·00442	-0·00150	38·4
12	0·00842	0·00355	0·01060	0·00827	0·00540	0·00287	0·01019	0·01473	1·60	0·0442	0·00525	-0·00152	36·2
15*	0·00777	0·00420	0·00920	0·00967	0·00624	0·00343	0·00987	0·01403	1·65	0·0422	0·00627	-0·00187	39·1
20	0·00710	0·00487	0·00785	0·01152	0·00759	0·00393	0·00953	0·01311	1·57	0·0396	0·00765	-0·00204	39·6
25*	0·00637	0·00560	0·00507	0·01380	0·00937	0·00443	0·00917	0·01197	1·62	0·0409	0·00950	-0·00209	39·6
30	0·00587	0·00610	0·00377	0·01510	0·01030	0·00480	0·00892	0·01082	1·66	0·0386	0·01060	-0·00223	43·2
35*	0·00550	0·00647	0·00215	0·01672	0·01172	0·00500	0·00873	0·01001	1·63	0·0385	0·01205	-0·00207	42·9
45	0·00497	0·00700	0·00080	0·01807	0·01268	0·00539	0·00847	0·00983	1·44	0·0332	0·01335	-0·00222	43·3
50*	0·00495	0·00702	0·00055	0·01832	0·01294	0·00538	0·00846	0·00971	(1·31)	(0·0306)	0·01355	-0·00215	43·0
55	0·00477	0·00720	0·00025	0·01862	0·01308	0·00554	0·00837	0·00956	(1·26)	(0·0284)	0·01385	(-0·00227)	(44·4)
60*	0·00487	0·00710	0·00040	0·01847	0·01299	0·00548	0·00842	0·00963	—	—	0·01370	(-0·00223)	(43·2)
70*	0·00482	0·00715	0·00020	0·01867	0·01319	0·00548	0·00839	0·00953	—	—	0·01393	(-0·00219)	(44·3)
75	0·00475	0·00722	0·00020	0·01867	0·01312	0·00555	0·00836	0·00953	—	—	0·01393	(-0·00227)	(44·5)
Mittel										1·60	0·0412	-0·00174	40·4
										$k = 39 \cdot 0$			

Tabelle 22.

$\text{MoO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$

$[\text{H}_2]_m = 0 \cdot 34 \cdot 10^{-5}$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y'_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_m$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·01155	0·00102	0·02030	0·00157	0·00063	0·00094	0·01206	0·02108	(1·85)	—	0·00087	-0·00078	(70·9)
5*	0·01045	0·00212	0·01770	0·00417	0·00234	0·00183	0·01151	0·01978	1·61	0·0407	0·00238	-0·00125	39·7
7	0·00970	0·00287	0·01615	0·00572	0·00325	0·00247	0·01113	0·01901	1·67	0·0417	0·00332	-0·00166	38·5
10*	0·00877	0·00380	0·01352	0·00835	0·00520	0·00315	0·01067	0·01769	1·67	0·0488	0·00514	-0·00185	34·3
12	0·00827	0·00430	0·01247	0·00940	0·00582	0·00358	0·01042	0·01717	1·67	0·0485	0·00578	-0·00213	35·9
14*	0·00747	0·00510	0·01065	0·01122	0·00700	0·00422	0·00997	0·01626	1·86	0·0502	0·00715	-0·00247	37·1
17	0·00715	0·00542	0·00990	0·01197	0·00748	0·00449	0·00986	0·01588	1·69	0·0445	0·00762	-0·00262	37·8
20*	0·00650	0·00607	0·00800	0·01387	0·00890	0·00497	0·00953	0·01493	1·75	0·0467	0·00903	-0·00275	37·6
25	0·00577	0·00680	0·00622	0·01565	0·01010	0·00555	0·00917	0·01404	1·73	0·0441	0·01000	-0·00303	38·4
30*	0·00517	0·00740	0·00417	0·01770	0·01179	0·00591	0·00887	0·01302	1·71	0·0443	0·01270	-0·00296	38·6
40	0·00437	0·00820	0·00155	0·02032	0·01382	0·00650	0·00847	0·01171	1·62	(0·0408)	0·01450	-0·00305	37·1
45*	0·00407	0·00850	0·00057	0·02130	0·01460	0·00670	0·00832	0·01122	1·60	(0·0390)	0·01550	-0·00305	40·9
55	0·00392	0·00865	0·00020	0·02167	0·01490	0·00677	0·00824	0·01103	(1·34)	(0·0329)	0·01580	(-0·00305)	(41·2)
Mittel										1·71	0·0466	-0·00230	37·8
										$k = 36 \cdot 70$			

Tabelle 23.

$\text{MoO}_3 = 6 \cdot 10^{-6}$; $[\text{H}^+]_{\text{M}} = 0 \cdot 35 \cdot 10^{-6}$

<i>t</i>	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	<i>y</i>	<i>x</i>	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{\text{M}}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{M}}$	<i>k_x</i>	<i>k_y</i>	<i>y</i> ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{M}}}$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0·01170	0·00087	0·01995	0·00192	0·00119	0·00073	0·01213	0·02096	(2·87)	0·0980	0·00135	-0·00044	—
2*	0·01135	0·00122	0·01862	0·00325	0·00232	0·00093	0·01196	0·02024	1·92	0·0970	0·00234	-0·00035	19·9
6	0·00952	0·00305	0·01312	0·00875	0·00650	0·00225	0·01104	0·01749	1·94	0·0982	0·00645	-0·00063	19·8
7*	0·00930	0·00327	0·01230	0·00957	0·00720	0·00237	0·01093	0·01708	1·82	0·0943	0·00706	-0·00057	19·3
10	0·00807	0·00450	0·00835	0·01352	0·01035	0·00317	0·01032	0·01511	2·03	0·1002	0·01030	-0·00058	20·3
11*	0·00790	0·00467	0·00775	0·01412	0·01081	0·00331	0·01023	0·01481	1·98	0·0960	0·01077	-0·00061	20·6
14	0·00700	0·00557	0·00462	0·01725	0·01338	0·00357	0·00978	0·01324	2·18	0·0978	0·01360	-0·00053	21·9
16*	0·00680	0·00577	0·00377	0·01810	0·01401	0·00409	0·00968	0·01282	2·06	0·0906	0·01435	-0·00059	22·7
18	0·00630	0·00627	0·00180	0·02007	0·01580	0·00427	0·00943	0·01183	2·12	0·0930	0·01620	-0·00032	22·9
20*	0·00607	0·00650	0·00095	0·02092	0·01650	0·00442	0·00932	0·01141	2·08	0·0886	0·01705	-0·00030	23·5
22	0·00582	0·00675	0·00030	0·02157	0·01699	0·00458	0·00919	0·01108	1·92	(0·0841)	0·01770	(-0·00034)	(24·3)
Mittel										2·00	0·0953	-0·00049	21·2
										<i>k</i> = 21·0			

Tabelle 24.

$$\text{MoO}_3 = 12 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+]_m = 0 \cdot 36 \cdot 10^{-5}$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y} \cdot \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m}$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0·01155	0·00102	0·01825	0·00362	0·00297	0·00065	0·01206	0·02006	2·68	0·246	0·00289	+0·00009	11·0
2*	0·01090	0·00167	0·01392	0·00795	0·00718	0·00077	0·01173	0·01789	(1·84)	(0·306)	0·00650	+0·00102	(6·0)
6	0·00875	0·00382	0·00700	0·01487	0·01260	0·00227	0·01066	0·01443	2·46	0·197	0·01260	+0·00088	12·4
8*	0·00772	0·00485	0·00250	0·01987	0·01660	0·00277	0·01014	0·01218	2·80	0·204	0·01680	+0·00138	13·7
11	0·00720	0·00537	0·00030	0·02157	0·01850	0·00307	0·00988	0·01108	2·56	(0·171)	0·01895	(+0·00155)	—
12*	0·00710	0·00547	0·00015	0·02172	0·01870	0·00302	0·00983	0·01101	2·32	(0·159)	—	(+0·00165)	—
Mittel									2·56	0·201 ¹			12·4
									$k = 12 \cdot 7$				

¹ Eine Zeitdifferenz von nur wenigen Sekunden fügt die erste Bestimmung diesem Mittelwert ein.

Tabelle 25.

$\text{MoO}_3 = 24 \cdot 10^{-5}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{M}} = 0 \cdot 37 \cdot 10^{-5}$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_{\text{M}}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{M}}$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0·01120	0·00137	0·01447	0·00740	0·00688	0·00052	0·01188	0·01817	2·42	(0·580)	0·00680	+0·00120
2*	0·01067	0·00190	0·01242	0·00945	0·00864	0·00081	0·01162	0·01714	2·03	0·372	0·00840	+0·00135
5	0·00835	0·00422	0·00135	0·02052	0·01860	0·00192	0·01046	0·01161	3·17	0·356	0·01890	+0·00273
7*	0·00895	0·00452	0·00005	0·02182	0·01978	0·00204	0·01031	0·01096	2·58	(0·274)	0·01980	+0·00290
9	0·00800	0·00457	0·00010	0·02177	0·01967	0·00210	0·01028	0·01098	2·07	(0·212)	—	(+0·00282)
Mittel									2·45	0·364		+0·00204
										$h = 6 \cdot 7$		

Tabelle 26.

$$\text{MoO}_3 = 48 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+]_m = 0 \cdot 37 \cdot 10^{-6}$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01257	—	0·02187	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0·01007	0·00250	0·00810	0·01377	0·01288	0·00089	0·01132	0·01498	5·25	1·13	0·01265	+0·00233
2*	0·00895	0·00362	0·00105	0·02082	0·01965	0·00117	0·01076	0·01146	4·75	0·912	0·01950	+0·00374
6	0·00860	0·00397	0·00010	0·02177	0·02040	0·00137	0·01058	0·01098	—	—	—	+0·00373
Mittel									5·0	0·911		
										$k = 5 \cdot 5$		

1. Wir wählen den zuverlässigeren zweiten Wert, mit dem der erste bei einer Zeitunsicherheit von nur wenigen Sekunden zusammenfallen würde.

Tabelle 27.

$\text{MoO}_8 = 1 \cdot 10^{-5}$ $[\text{H}]_m = 0 \cdot 41 \cdot 10^{-5}$

<i>t</i>	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\frac{y}{x+y}$	H_2O_2	<i>x+y</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	<i>k_x</i>	<i>k_y</i>	<i>y</i> ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$ [H_2O_2] _m
0	0·01000	—	0·02128	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·00928	0·00072	—	—	—	—	0·00964	—	—	—	—	—	—
5	0·00848	0·00152	0·01906	0·00202	0·00057	0·00145	0·00924	0·02037	1·55	(0·0108)	—	-0·00141	—
8	0·00768	0·00232	0·01832	0·00296	0·00073	0·00223	0·00884	0·01980	1·60	(0·0103)	—	-0·00205	—
13	0·00672	0·00328	0·01644	0·00484	0·00178	0·00306	0·00836	0·01886	1·50	0·0164	0·00183	-0·00262	91·2
19	0·00566	0·00434	0·01454	0·00674	0·00274	0·00400	0·00783	0·01791	1·50	0·0184	0·00263	-0·00332	82
23	0·00528	0·00472	0·01430	0·00698	0·00258	0·00490	0·00764	0·01779	1·57	0·0147	0·00272	-0·00426	106
30	0·00440	0·00560	0·01228	0·00900	0·00384	0·00512	0·00720	0·01678	1·42	0·0180	0·00393	-0·00416	79·5
39	0·00376	0·00624	0·01084	0·01044	0·00485	0·00559	0·00688	0·01606	(1·31)	0·0180	0·00462	-0·00438	72
51	0·00302	0·00698	0·00960	0·01168	0·00537	0·00631	0·00651	0·01544	(1·23)	0·0161	0·00500	-0·00497	77
65	0·00242	0·00758	0·00776	0·01352	0·00680	0·00672	0·00621	0·01452	(1·14)	0·0168	0·00603	-0·00502	(68)
78	0·00198	0·00802	0·00720	0·01408	0·00692	0·00716	0·00599	0·01424	(1·07)	(0·0148)	0·00636	(-0·00543)	(72)
Mittel										1·52	0·0170	-0·00358	85
										<i>k</i> = 89·5			

Tabelle 28.

$MoO_3 = 2 \cdot 10^{-5}$ $[H \cdot]_m = 0 \cdot 45 \cdot 10^{-5}$

t	$Na_2S_2O_3$	$\frac{y}{x+y}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	$[H_2O_2]_m$	k_x	k_y	$y_{ber.}$	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$
													$[H_2O_2]_m$
0	0·00896	—	0·02088	—	0·00164	0·00136	—	—	—	—	—	—	—
6	0·00740	0·00156	0·01788	0·00300	0·00278	0·00180	0·00789	0·01938	1·43	0·0344	0·00184	-0·00095	(43)
9	0·00682	0·00214	0·01630	0·00458	0·00402	0·00230	0·00756	0·01859	1·35	0·0394	0·00285	-0·00111	34·8
13	0·00616	0·00280	0·01456	0·00632	0·00482	0·00221	0·00730	0·01772	1·31	0·0410	0·00400	-0·00130	32·3
14*	0·00615	0·00281	0·01385	0·00703	0·00492	0·00221	0·00730	0·01736	1·20	0·0457	0·00449	-0·00101	26·5
16	0·01564	0·00332	0·01324	0·00764	0·00650	0·00285	0·00714	0·01706	1·86	0·0422	0·00491	-0·00149	(44·3)
20*	0·00532	0·00364	0·01153	0·00935	0·00598	0·00285	0·00696	0·01620	1·23	0·0456	0·00613	-0·00123	27·1
21	0·00496	0·00400	0·01164	0·00924	0·00598	0·00326	0·00696	0·01626	1·37	0·0408	0·00605	-0·00177	33·5
25	0·00456	0·00440	0·01028	0·01060	0·00707	0·00353	0·00676	0·01558	1·34	0·0418	0·00708	-0·00176	32·1
27*	0·00456	0·00440	0·00957	0·01131	0·00788	0·00343	0·00676	0·01522	1·23	0·0430	0·00760	-0·00146	28·6
33	0·00384	0·00512	0·00796	0·01292	0·00890	0·00402	0·00640	0·01442	1·32	0·0420	0·00886	-0·00180	31·3
39*	0·00368	0·00528	0·00714	0·01374	0·00965	0·00409	0·00632	0·01401	1·18	0·0391	0·00950	-0·00168	30·3
43	0·00334	0·00562	0·00648	0·01440	0·01000	0·00440	0·00615	0·01368	1·22	0·0378	0·01004	-0·00190	32·3
47*	0·00324	0·00572	0·00567	0·01521	0·01090	0·00431	0·00610	0·01327	(1·19)	0·0381	0·01068	-0·00169	29·7
51	0·00280	0·00616	0·00548	0·01540	0·01050	0·00490	0·00588	0·01318	—	(0·0350)	0·01085	-0·00228	35·5
55*	0·00298	0·00598	0·00493	0·01595	0·01140	0·00455	0·00597	0·01290	—	(0·0350)	0·01133	-0·00170	31·0
63*	0·00265	0·00631	0·00353	0·01735	0·01260	0·00475	0·00580	0·01220	—	(0·0346)	0·01253	-0·00160	30·9
69	0·00234	0·00662	0·00360	0·01728	0·01215	0·00513	0·00565	0·01224	—	(0·0310)	0·01248	-0·00209	34·4
74*	0·00240	0·00656	0·00320	0·01768	0·01270	0·00503	0·00568	0·01214	—	(0·0302)	0·01285	-0·00186	32·6
								Mittel	1·34	0·0408		-0·00158	29·5
										$k = 32 \cdot 9$			

Tabelle 29.

$\text{MoO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ $[\text{H}^+]_m = 0 \cdot 47 \cdot 10^{-6}$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$x+y$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	y ber.	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_m$
0	0·00896	—	0·02088	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00776	0·00120	0·01770	0·00318	0·00226	0·00092	0·00836	0·01929	(1·15)	0·0540	0·00196	-0·00035	21·1
9	0·00668	0·00228	0·01492	0·00596	0·00421	0·00175	0·00783	0·01790	1·39	0·0592	0·00397	-0·00060	23·3
14	0·00588	0·00308	0·01204	0·00884	0·00656	0·00228	0·00742	0·01646	1·34	0·0630	0·00620	-0·00064	21·1
19	0·00524	0·00372	0·01012	0·01076	0·00804	0·00272	0·00710	0·01550	1·30	0·0595	0·00775	-0·00071	21·8
24	0·00464	0·00432	0·00800	0·01288	0·00985	0·00303	0·00680	0·01444	1·29	0·0605	0·00955	-0·00057	21·3
29	0·00424	0·00472	0·00628	0·01460	0·01125	0·00335	0·00660	0·01358	1·29	0·0588	0·01095	-0·00054	22·0
36	0·00374	0·00522	0·00448	0·01640	0·01278	0·00362	0·00635	0·01268	1·24	0·0560	0·01260	-0·00043	22·4
44	0·00338	0·00558	0·00288	0·01800	0·01420	0·00380	0·00617	0·01188	(1·17)	(0·0522)	0·01410	-0·00025	22·6
53	0·00300	0·00596	0·00124	0·01964	0·01560	0·00404	0·00598	0·01106	(1·15)	(0·0495)	0·01563	-0·00014	23·5
62	0·00276	0·00620	0·00108	0·01980	0·01555	0·00425	0·00586	0·01098	—	—	0·01580	(-0·00036)	(24·8)
Mittel										1·31	0·0590	-0·00047	22·1
										$k = 22 \cdot 2$			

Tabelle 30.

 $\text{MoO}_3 = 6 \cdot 10^{-5}$ $[\text{H}^+]_m = 4 \cdot 9 \cdot 10^{-6}$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$	$\frac{x}{y}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_m$
0	0.00964	—	0.02100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.00792	0.00172	0.01434	0.00866	0.00564	0.00102	0.00878	0.01767	1.33	0.128	0.00555	+0.00039	10.2
9	0.00692	0.00272	0.01036	0.01064	0.00902	0.00162	0.00828	0.01568	1.39	0.121	0.00901	+0.00064	11.5
14	0.00592	0.00372	0.00632	0.01468	0.01250	0.00218	0.00778	0.01366	1.47	0.115	0.01270	+0.00094	12.7
18	0.00536	0.00428	0.00360	0.01740	0.01495	0.00245	0.00750	0.01222	1.48	0.111	0.01525	+0.00129	13.4
24	0.00470	0.00494	0.00076	0.02024	0.01745	0.00279	0.00717	0.01088	1.49	(0.101)	0.01805	+0.00157	—
29	0.00456	0.00508	0.00048	0.02052	0.01760	0.00292	0.00710	0.01074	(1.32)	—	0.01830	(+0.00148)	—
Mittel										1.43	0.119	+0.000970	12.0
										$k = 12.0$			

Tabelle 31.

 $\text{MoO}_3 = 12 \cdot 10^{-5}$ $[\text{H}^+]_m = 0 \cdot 52 \cdot 10^{-5}$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\frac{y}{x+8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·00966	—	0·02060	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·00864	0·00102	0·01392	0·00668	0·00646	0·00022	0·00915	0·01726	—	(0·352)	0·00606	+0·00139
6	0·00712	0·00254	1·00618	0·01442	0·01355	0·00087	0·00839	0·01339	1·29	0·270	0·01335	+0·00252
10	0·00618	0·00348	0·00084	0·01976	0·01855	0·00121	0·00792	0·01072	1·43	0·235	0·01865	+0·00343
14	0·00594	0·00372	0·0000	0·02060	0·01935	0·00125	0·00780	0·01030	—	—	—	(+0·00359)
Mittel										1·36	0·252	+0·00245
										$k = 5 \cdot 4$		

Tabelle 32.

		MoO ₃ = 16 · 10 ⁻⁵				[H ⁺] _m = 0 · 52 · 10 ⁻⁵					
<i>t</i>	Na ₂ S ₂ O ₃	$\frac{y}{x + \frac{y}{8}}$	H ₂ O ₂	<i>x</i> + <i>y</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	[Na ₂ S ₂ O ₃] _m	[H ₂ O ₂] _m	<i>k_x</i>	<i>k_y</i>	$\frac{y}{4} - x$
0	0 · 00966	—	0 · 02060	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0 · 00894	0 · 00072	0 · 01472	0 · 00588	0 · 00588	—	0 · 00930	0 · 01766	—	0 · 318	+ 0 · 00147
4	0 · 00756	0 · 00210	0 · 01072	0 · 00988	0 · 00890	0 · 00098	0 · 00861	0 · 01566	1 · 81	0 · 260	+ 0 · 00124
7	0 · 00656	0 · 00310	0 · 00120	0 · 01940	0 · 01860	0 · 00080	0 · 00811	0 · 01090	1 · 29	0 · 327	+ 0 · 00385
11	0 · 00630	0 · 00336	0 · 00060	0 · 02000	0 · 01900	0 · 00100	0 · 00798	0 · 01060	—	—	(+ 0 · 00375)
Mittel											
0 · 302											

Tabelle 33.

		MoO ₃ = 24 · 10 ⁻⁵				[H ⁺] _m = 0 · 55 · 10 ⁻⁵					
<i>t</i>	Na ₂ S ₂ O ₃	$\frac{y}{x + \frac{y}{8}}$	H ₂ O ₂	<i>x</i> + <i>y</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	[Na ₂ S ₂ O ₃] _m	[H ₂ O ₂] _m	<i>k_x</i>	<i>k_y</i>	$\frac{y}{4} - x$
0	0 · 00972	—	0 · 02100	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0 · 00816	0 · 00156	0 · 00844	0 · 01256	0 · 01256	—	0 · 00894	0 · 01472	—	0 · 470	+ 0 · 00314
5	0 · 00672	0 · 00300	0 · 00064	0 · 02036	0 · 01980	0 · 00056	0 · 00822	0 · 01082	1 · 26	0 · 480	+ 0 · 00439
9	0 · 00654	0 · 00318	0 · 00020	0 · 02080	0 · 02010	0 · 00070	0 · 00813	0 · 01060	—	—	(+ 0 · 00432)
Mittel											
0 · 475											

Tabelle 34.

$$\text{MoO}_3 = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \quad [\text{H}^+]_m = 15 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\frac{y}{x+8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$\frac{y}{4} \rightarrow x$
0	0.02052	—	0.02172	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0.01715	0.00337	0.01860	0.00312	—	—	0.01883	0.02016	—	—	—
12*	0.01545	0.00507	0.01625	0.00547	0.00046	0.00501	0.01798	0.01898	1.23	—	—0.00490
20	0.01247	0.00805	0.01312	0.00860	0.00063	0.00797	0.01649	0.01742	1.39	—	—0.00782
25*	0.01120	0.00932	0.01160	0.01012	0.00091	0.00921	0.01586	0.01666	1.40	—	—0.00898
35	0.00947	0.01105	0.01065	0.01107	0.00002	0.01105	0.01499	0.01618	1.31	—	—0.01105
40*	0.00870	0.01182	0.00955	0.01217	0.00040	0.01177	0.01461	0.01563	1.21	—	—0.01167
51	0.00767	0.01285	0.00767	0.01405	0.00137	0.01288	0.01409	0.01469	1.23	0.00191	—0.01234
80	0.00565	0.01487	0.00515	0.01657	0.00194	0.01463	0.01308	0.01343	—	0.00186	—0.01414
100*	0.00477	0.01575	0.00422	0.01750	0.00200	0.01550	0.01264	0.01297	—	0.00158	—0.01500
140	0.00387	0.01665	0.00260	0.01912	0.00283	0.01629	0.01219	0.01216	—	0.00166	—0.01558
150*	0.00365	0.01687	0.00205	0.01967	0.00320	0.01647	0.01208	0.01188	—	0.00177	—0.01567
200	0.00317	0.01735	0.00175	0.01997	0.00300	0.01697	0.01184	0.01173	—	(0.00127)	—0.01622)
270*	0.00282	0.01770	0.00027	0.02145	0.00427	0.01718	0.01167	0.01099	—	(0.00136)	—0.01611
310	0.00282	0.01770	0.00005	0.02167	0.00454	0.01713	0.01167	0.01088	—	—	(—0.01600)
							Mittel		1.30	0.00175	—0.01245

Tabelle 35.

$$\text{MoO}_3 = 5 \cdot 10^{-7} \quad [\text{H}^+]_m = 15 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_x	k_y	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0.02052	—	0.02172	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.01755	0.00297	0.01905	0.00267	—	—	0.01903	0.02038	—	—	—	—
10	0.01490	0.00562	0.01575	0.00597	0.00040	0.00557	0.01771	0.01873	1.68	(0.00226)	0.00069	-0.00547
15*	0.01365	0.00687	0.01392	0.00780	0.00106	0.00674	0.01708	0.01782	1.48	0.00413	0.00095	-0.00648
20	0.01212	0.00840	0.01230	0.00942	0.00116	0.00824	0.01632	0.01701	1.49	0.00356	0.00121	-0.00785
25*	0.01105	0.00947	0.01105	0.01067	0.00137	0.00930	0.01578	0.01638	1.45	0.00348	0.00143	-0.00896
35	0.00935	0.01117	0.00890	0.01282	0.00189	0.01093	0.01493	0.01531	1.37	0.00362	0.00186	-0.01046
40*	0.00872	0.01180	0.00805	0.01367	0.00213	0.01154	0.01462	0.01488	1.33	0.00364	0.00205	-0.01101
50	0.00770	0.01282	0.00625	0.01547	0.00303	0.01244	0.01411	0.01398	1.26	0.00429	0.00254	-0.01168
55*	0.00745	0.01307	0.00605	0.01567	0.00296	0.01271	0.01398	0.01388	(1.18)	0.00385	0.00258	-0.01197
80	0.00597	0.01455	0.00420	0.01752	0.00339	0.01413	0.01324	0.01296	—	0.00320	0.00318	-0.01328
100*	0.00530	0.01522	0.00255	0.01917	0.00450	0.01467	0.01291	0.01213	—	0.00349	0.00394	-0.01355
130*	0.00475	0.01577	0.00155	0.02017	0.00504	0.01513	0.01263	0.01163	—	0.00307	0.00455	-0.01387
140	0.00470	0.01582	0.00070	0.02102	0.00598	0.01509	0.01261	0.01121	—	0.00336	0.00502	(-0.01361)
200	0.00447	0.01605	0.00040	0.02132	0.00602	0.01530	0.01249	0.01106	—	(0.00242)	0.00537	(-0.01380)
280*	0.00437	0.01615	0.00020	0.02152	0.00613	0.01539	0.01244	0.01096	—	—	0.00545	(-0.01386)
Mittel										1.44	0.00360	-0.01068

Die in vorstehenden Tabellen enthaltenen, unter Zuerundelegung der entwickelten Formeln berechneten Zahlenwerte bewegen sich hinsichtlich Konstanz und Übereinstimmung zwischen den theoretischen und gefundenen Größen ganz im Rahmen der früher angeführten Versuche. Selbst bei Gegenwart von relativ viel Molybdänsäure, wobei die Geschwindigkeit der abgelenkten Reaktion so groß wird, daß sie gerade an die Grenze der Meßbarkeit rückt, indem praktisch der gesamte Umsatz in einigen wenigen Minuten vollzogen ist, gruppieren sich die berechneten Konstanten in unregelmäßigen Schwankungen ungezwungen um einen Mittelwert. Im Gegensatz hierzu betreffen beide Versuchsreihen Tabelle 34 und 35 Fälle, in denen bei minimaler MoO_3 -Konzentration die abgelenkte Reaktion im Vergleich zu der normalen sehr in den Hintergrund tritt; in Versuch Tabelle 34 ist ein einigermaßen sicherzustellendes Ausmaß der Sulfatreaktion überhaupt erst in einer späteren Reaktionsperiode möglich, weshalb die Berechnung von $\gamma_{\text{ber.}}$ hier unterblieb; die bei derartigen Differenzbestimmungen unvermeidlichen Unsicherheiten bedingen zwar auch noch bei Versuch Tabelle 35 teilweise größere Abweichungen zwischen den gefundenen und theoretischen Werten, als dies sonst der Fall ist, doch ordnen sich, wie wir später sehen werden, beide Versuche auch in quantitativer Hinsicht trotz ihrer für die Reaktionsablenkung entschieden ungünstigen Bedingungen allen übrigen Beobachtungen sehr befriedigend ein. Unter diesen Umständen scheint die hier behandelte MoO_3 -Katalyse nicht nur zu den allerempfindlichsten, sondern auch zu den bei auch nur spurenweiser Gegenwart des Katalysators leichtest nachweisbaren Katalysen zu gehören; gibt sie sich doch unabhängig von jeder Zeitmessung schon durch das Reaktionsprodukt zu erkennen. Speziell dürfte diese Katalyse wohl eines der empfindlichsten qualitativen (und quantitativen) Reagenzien auf Molybdänsäure¹ darstellen; einige Milliontel Prozent Molybdän, ja, wie Versuche lehrten und der eine von uns später zeigen wird, selbst noch

¹ Untersuchungen bezüglich der Wolframsäure als Katalysator sind im Gange.

erheblich weniger, lassen sich mit Hilfe dieser Katalyse mit Sicherheit nachweisen und quantitativ bestimmen.

Die in den Tabellen 21 bis 35 berechneten Konstanten finden sich unter Angabe der jeweiligen Versuchsbedingungen in nachstehender Zusammenstellung (Tabelle 36) unter Zuziehung einiger früherer Daten vereinigt.

Tabelle 36.

Tab. Nr.	Durchschnitt $[H]_m$	Mo O ₃	k_y	$0k_y \cdot 10^{-3} = \frac{k_y}{[Mo O_3]} \cdot 10^{-3}$
21	0·34—0·37·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵	0·0412	1·37
22		3·10 ⁻⁵	0·0466	1·55
23		6·10 ⁻⁵	0·0953	1·59
24		12·10 ⁻⁵	0·201	1·68
25		24·10 ⁻⁵	0·364	1·52
26		48·10 ⁻⁵	0·91	1·89
				Mittel .. 1·65
27	0·41—0·55·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	0·0170	1·70
28		2·10 ⁻⁵	0·0408	2·04
29		3·10 ⁻⁵	0·0590	1·97
30		6·10 ⁻⁵	0·119	1·98
31		12·10 ⁻⁵	0·252	2·10
32		16·10 ⁻⁵	0·302	1·89
33		24·10 ⁻⁵	0·475	1·98
				Mittel .. 1·95
20	3·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	0·0156	3·12
		1·10 ⁻⁵	0·0324	3·24
				Mittel .. 3·18
34	15·3—15·6·10 ⁻⁵	2·5·10 ⁻⁷	0·00175	7·0
35		5·10 ⁻⁷	0·00360	7·1
				Mittel .. 7·05

Wie aus der Konstanz des in der letzten Spalte verzeichneten Verhältnisses zwischen k_y und MoO_3 hervorgeht, sind beide Größen bei (angenähert) gleichem H^+ -Ionengehalt einander deutlich proportional; hierbei wurde die MoO_3 -Konzentration innerhalb weiter Grenzen (1 : 24, beziehungsweise in der Gesamtheit der Versuche 1 : 1900) variiert. MoO_3 katalysiert also die H_2O_2 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Reaktion unter gleichzeitiger Ablenkung zu Sulfat proportional seiner Konzentration; für die Geschwindigkeit der abgelenkten Reaktion ergibt sich mithin in Zusammenhalt mit unseren früheren Befunden bei gleicher und konstant gehaltener H^+ -Konzentration

$$\frac{dy}{dt} = {}_0k_y [\text{MoO}_3] \left[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - x - \frac{y}{8} \right],$$

und das Maß der Ablenkung ist durch die den gegenseitigen Verlauf beider Parallelreaktionen bestimmende Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1 \cdot 53}{{}_0k_y} \frac{[[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - x - y]}{[\text{MoO}_3]}$$

gekennzeichnet, wenn die geklammerten Formelzeichen die betreffenden Anfangskonzentrationen bedeuten. Die Integration liefert nach geringfügiger Umformung, ähnlich wie früher

$$y = 1 \cdot 5 \cdot {}_0k_y [\text{MoO}_3] \log \frac{1 \cdot 53 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 + {}_0k_y [\text{MoO}_3]}{1 \cdot 53 [\text{H}_2\text{O}_2]_t + {}_0k_y [\text{MoO}_3]},$$

wo $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$ die zur Zeit t noch vorhandene H_2O_2 -Konzentration ist.

Daß sich der aus dieser Gleichung ermittelbare Geschwindigkeitskoeffizient ${}_0k_y$ bei gleichem H^+ -Ionengehalt, aber sonst sehr verschiedenartigen Anfangsbedingungen und Katalysatorkonzentrationen in der Tat als konstant erweist, mag die nachstehende Zusammenstellung illustrieren; die Berechnung geschah hier an der Hand der letztangeführten Gleichung, die ${}_0k_y$ für jede einzelne Bestimmung zu ermitteln gestattet. Allerdings gibt sie diese Größe nicht explizit, so daß die Berechnung durch Probieren und graphische Interpolation erfolgen muß.

Tabelle 37.

$$[H^+]_m = 2 \cdot 8 \cdot 10^{-8}$$

Versuchsbedingungen	<i>t</i>	Na ₂ S ₂ O ₃	[H ₂ O ₂] _{<i>t</i>}	$x + \frac{y}{8}$	$x + y$	<i>y</i>	<i>ob</i> _{<i>t</i>} · 10 ⁻⁸	[<i>ob</i>] _{Mittel} · 10 ⁻⁸		
H ₂ O ₂ : 0·01070 Na ₂ S ₂ O ₃ : 0·01032 MoO ₃ : 2·5·10 ⁻⁶	20	0·00782	0·00717	0·00250	0·00353	0·00118	(2·71)	3·321		
	40	0·00645	0·00455	0·00387	0·00615	0·00280	3·32			
	50*	0·00607	0·00375	0·00425	0·00895	0·00309	3·42			
	60*	0·00570	0·00297	0·00462	0·00773	0·00355	3·35			
	70	0·00542	0·00245	0·00490	0·00825	0·00383	3·24			
	80*	0·00505	0·00122	0·00527	0·00948	0·00481	3·33			
	110*	0·00475	0·00012	0·00557	0·01058	0·00572	3·26			
	H ₂ O ₂ : 0·05175 Na ₂ S ₂ O ₃ : 0·05325 MoO ₃ : 2·5·10 ⁻⁵	2	0·04587	0·03675	0·00738	0·01500	0·00870		3·67	3·551
		3*	0·04187	0·02775	0·01138	0·02400	0·01446		3·62	
		7	0·03625	0·01110	0·01700	0·04065	0·02700		3·64	
		12	0·03375	0·00237	0·01950	0·04938	0·03410		3·40	
14*		0·03375	0·00187	0·01950	0·04988	0·03480	3·44			

¹ Die mittlere H-Ionen-Konzentration stellte sich beim ersten Versuch etwas niedriger als beim zweiten.

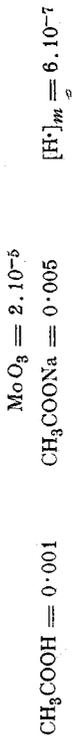
III. Rolle der H⁺-Ionen.

Die vorstehenden Versuche sind bei gruppenweise (annähernd) gleicher H⁺-Ionenkonzentration durchgeführt; zur völligen Kenntnis der in Rede stehenden Ablenkung war noch die Rolle der H⁺-Ionen aufzuklären, die entweder eine katalytische oder eine den übrigen Reaktionskomponenten gleichwertige sein konnte. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten, die im allgemeinen einfacher Natur ist, stieß hier auf gewisse Schwierigkeiten; denn die — wie bereits Vorversuche zeigten — hohe H⁺-Ionenempfindlichkeit erforderte einerseits zur Ausschaltung dieses Einflusses ein möglichst starkes Hinabgehen in der H⁺-Konzentration, während andererseits gerade diese Verhältnisse Raum für Komplikationen schaffen, die teils in der p. 479 angegebenen Richtung gelegen sind, teils auch jene Nebenreaktionen zwischen H₂O₂ und Na₂S₂O₃, beziehungsweise zwischen H₂O₂ und Na₂S₄O₆ betreffen, die, wie der eine von uns¹ seinerzeit feststellte, in der Nähe des Neutralisationspunktes an Umfang gewinnen und in alkalischer Lösung allmählich vorherrschend werden. Da nun aber ersichtlicherweise diese beiden Einflüsse einander zu kompensieren vermögen, das Ausmaß der Sulfatbildung überdies, wie man leicht übersieht, von geringfügigen Nebenreaktionen der Tetrathionatbildung wenig abhängig ist, so läßt sich trotzdem die Geschwindigkeit der abgelenkten Reaktion bis nahe zum Neutralisationspunkte mit einer für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit verfolgen.

Von diesem Gesichtspunkte aus sind die nachstehenden Versuche unternommen, bei denen die H⁺-Konzentration schrittweise im Intervall von etwa $1 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$ bis etwa $1 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ variiert wurde, und zwar wurden zunächst (Tabelle 38) durch Ausprobieren die Bedingungen so gewählt, daß der Reaktionsverlauf selbst die H⁺-Konzentration dem Neutralisationspunkte nahe brachte.

¹ E. Abel, l. c.

Tabelle 38.

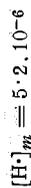
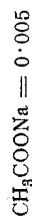
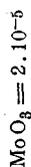


t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4} - x$	$[\text{H}^+]$
0	0·00480	—	0·02276	—	—	—	—	—	—	—
10	0·00366	0·00114	0·02078	0·00198	0·00096	0·00102	0·00423	0·0227	—0·00078	$5 \cdot 7 \cdot 10^{-7}$
13	0·00338	0·00142	0·02004	0·00272	0·00148	0·00124	0·00409	0·0279	—0·00087	$3 \cdot 10^{-7}$
18	0·00292	0·00188	0·01868	0·00408	0·00251	0·00157	0·00386	0·0361	—0·00094	$4 \cdot 10^{-7}$
21	0·00284	0·00196	0·01814	0·00462	0·00304	0·00158	0·00382	0·0380	—0·00082	$8 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$
24	0·00268	0·00212	0·01726	0·00550	0·00386	0·00164	0·00374	0·0430	—0·00068	$7 \cdot 4 \cdot 10^{-7}$
28	0·00240	0·00240	0·01680	0·00596	0·00407	0·00189	0·00360	0·0403	—0·00087	$5 \cdot 10^{-7}$
31	0·00228	0·00252	0·01624	0·00652	0·00456	0·00196	0·00354	0·0415	—0·00082	$8 \cdot 10^{-7}$
37	0·00215	0·00265	0·01552	0·00724	0·00523	0·00201	0·00347	0·0409	—0·00070	—
							Mittel	0·03631		$6 \cdot 10^{-7}$

¹ Zur Vermeidung jeder Willkür angesichts des zu Anfang deutlich steigenden Ganges der Konstanten wurden hier zur Bestimmung des Mittels sämtliche Einzeldaten herangezogen.

Als unmittelbarer Vergleichsversuch sei die nachstehende Tabelle 39 unter sonst übereinstimmenden Verhältnissen, aber mit etwa zehnmal größerer H₂-Konzentration angeführt.

Tabelle 39.



<i>t</i>	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	<i>y</i>	<i>x</i>	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	<i>k_y</i>	$\frac{y-x}{4}$
0	0·00494	—	0·02216	—	—	—	—	—	—
7	0·00416	0·00078	0·02064	0·00152	0·00084	0·00068	0·00455	(0·0264)	—0·00047
13	0·00355	0·00139	0·01890	0·00326	0·00214	0·00112	0·00422	0·0388	—0·00059
18	0·00314	0·00180	0·01770	0·00446	0·00305	0·00141	0·00404	0·042	—0·00065
21	0·00288	0·00206	0·01706	0·00510	0·00348	0·00162	0·00391	0·0425	—0·00075
27	0·00258	0·00236	0·01626	0·00590	0·00406	0·00184	0·00376	0·040	—0·00083
30	0·00239	0·00255	0·01552	0·00664	0·00469	0·00195	0·00366	0·043	—0·00077
37	0·00207	0·00287	0·01448	0·00768	0·00551	0·00217	0·00350	0·0425	—0·00079
49	0·00174	0·00320	0·01270	0·00946	0·00717	0·00229	0·00334	0·0432	—0·00050
							Mittel	0·0417	—0·00067

Bei den weiteren Versuchen (Tabelle 40 bis 45) war die Konzentration an H_2O_2 rund 0.02, die an $Na_2S_2O_3$ rund 0.01 n.; die genauen Werte sind aus den die Zeit Null betreffenden Angaben der einzelnen Tabellen zu ersehen.

Tabelle 40.

$$MoO_3 = 3 \cdot 10^{-6}$$

$$CH_3COONa = 2 \cdot 0$$

$$CH_3COOH = 0 \cdot 01$$

$$[H^+]_m = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-7}$$

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4} - x$
0	0.01062	—	0.02097	—	—	—	—	—	—
8*	0.00750	0.00312	0.01512	0.00583	0.00309	0.00274	0.00906	0.0426	-0.00201
12	0.00652	0.00410	0.01372	0.00725	0.00360	0.00365	0.00857	0.0350	-0.00275
15*	0.00552	0.00510	0.01192	0.00905	0.00451	0.00454	0.00807	0.0372	-0.00341
17	0.00532	0.00532	0.01152	0.00945	0.00471	0.00474	0.00797	0.0348	-0.00356
20*	0.00452	0.00610	0.01005	0.01092	0.00549	0.00543	0.00757	0.0362	-0.00406
23	0.00432	0.00630	0.00915	0.01182	0.00632	0.00550	0.00747	0.0368	-0.00408
26*	0.00367	0.00695	0.00810	0.01287	0.00676	0.00611	0.00714	0.0365	-0.00442
30	0.00355	0.00707	0.00737	0.01360	0.00749	0.00611	0.00708	0.0354	-0.00424
35*	0.00275	0.00787	0.00602	0.01495	0.00808	0.00687	0.00668	0.0346	-0.00385
40	0.00275	0.00787	0.00537	0.01560	0.00882	0.00678	0.00668	0.0330	-0.00458
45*	0.00200	0.00862	0.00442	0.01655	0.00908	0.00747	0.00631	(0.0320)	-0.00520
60	0.00190	0.00872	0.00337	0.01760	0.01016	0.00744	0.00626	(0.0271)	-0.00490
100	0.00130	0.00932	0.00155	0.01942	0.01154	0.00788	0.00596	—	-0.00500
							Mittel	0.0362	-0.00408

Tabelle 41.

$$\text{MnO}_2 = 3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} = 2 \cdot 0$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 03$$

$$[\text{H}^+]_m = 6 \cdot 1 \cdot 10^{-7}$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01062	—	0·02097	—	—	—	—	—	—
5	0·00852	0·00210	0·01770	0·00327	0·00134	0·00193	0·00657	(0·0281)	—0·00160
8*	0·00715	0·00347	0·01475	0·00622	0·00314	0·00308	0·00888	0·0442	—0·00230
10	0·00672	0·00390	0·01427	0·00670	0·00320	0·00350	0·00867	0·0380	—0·00270
13*	0·00542	0·00520	0·01217	0·00880	0·00412	0·00468	0·00802	0·0395	—0·00365
15	0·00517	0·00545	0·01155	0·00942	0·00454	0·00488	0·00789	0·0412	—0·00375
20*	0·00370	0·00692	0·00905	0·01192	0·00572	0·00620	0·00716	0·0400	—0·00477
25	0·00295	0·00767	0·00730	0·01367	0·00688	0·00679	0·00678	0·0406	—0·00507
35*	0·00145	0·00917	0·00412	0·01685	0·00868	0·00817	0·00603	0·0412	—0·00600
40	0·00125	0·00937	0·00322	0·01775	0·00958	0·00817	0·00593	0·0404	—0·00578
50*	0·00080	0·00982	0·00197	0·01900	0·01044	0·00856	0·00571	(0·0366)	—0·00595
60	0·00070	0·00992	0·00160	0·01937	0·01080	0·00857	0·00566	(0·0318)	(—0·00587)
60*	0·00065	0·00997	0·00165	0·01932	0·01069	0·00863	0·00563	(0·0316)	(—0·00596)
120	0·00027	0·01035	0·00097	0·02000	0·01102	0·00898	0·00594	—	(—0·00613)
							Mittel	0·0406	—0·00416

Tabelle 42.

$$\text{MoO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0.03$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0.9$$

$$[\text{H}^+]_m = 9 \cdot 4 \cdot 10^{-7}$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{g}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4} - x$
0	0.00950	—	0.02097	—	—	—	—	—	—
7	0.00705	0.00245	0.01647	0.00450	0.00234	0.00216	0.00827	0.0405	-0.00258
10*	0.00602	0.00348	0.01450	0.00647	0.00342	0.00305	0.00776	0.0440	-0.00220
13	0.00537	0.00413	0.01325	0.00772	0.00410	0.00362	0.00743	0.0425	-0.00260
20*	0.00377	0.00573	0.01020	0.01077	0.00578	0.00499	0.00663	0.0436	-0.00355
26	0.00295	0.00655	0.00845	0.01252	0.00681	0.00571	0.00622	0.0421	-0.00401
30*	0.00225	0.00725	0.00705	0.01392	0.00762	0.00630	0.00587	0.0433	-0.00440
35	0.00175	0.00775	0.00572	0.01525	0.00856	0.00669	0.00562	0.0436	-0.00425
45*	0.00095	0.00855	0.00380	0.01717	0.00985	0.00732	0.00522	0.0420	-0.00488
50	0.00075	0.00875	0.00330	0.01767	0.01021	0.00746	0.00512	0.0400	(-0.00491)
60*	0.00047	0.00903	0.00180	0.01917	0.01157	0.00760	0.00498	(0.0388)	(-0.00471)
70	0.00032	0.00918	0.00137	0.01980	0.01190	0.00750	0.00491	(0.0347)	(-0.00453)
80*	0.00030	0.00920	0.00107	0.01990	0.01223	0.00767	0.00490	(0.0312)	(-0.00461)
							Mittel	0.0424	-0.00356

Tabelle 43.



t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01062	—	0·02092	—	—	—	—	—	—
3	0·00910	0·00152	0·01752	0·00340	0·00214	0·00126	0·00986	0·0724	—0·00073
5*	0·00807	0·00255	0·01437	0·00655	0·00456	0·00199	0·00934	0·0977	—0·00085
8	0·09685	0·00377	0·01207	0·00885	0·00580	0·00305	0·00873	0·0831	—0·00160
11*	0·00587	0·00475	0·00955	0·01137	0·00756	0·00381	0·00824	0·0836	—0·00192
13	0·00512	0·00550	0·00815	0·01277	0·00830	0·00447	0·00787	0·0815	—0·00239
16*	0·00442	0·00620	0·00567	0·01525	0·01037	0·00488	0·00752	0·0864	—0·00229
19	0·00330	0·00732	0·00412	0·01680	0·01082	0·00598	0·00696	0·0818	—0·00328
22*	0·00312	0·00750	0·00250	0·01842	0·01246	0·00596	0·00687	0·0825	—0·00285
26	0·00235	0·00827	0·00140	0·01952	0·01271	0·00681	0·00648	0·0754	—0·00363
35	0·00202	0·00860	0·00030	0·02082	0·01374	0·00688	0·00632	(0·0622)	—0·00345
							Mittel	0·0827	—0·00230

Tabelle 44.

$$\text{MoO}_3 = 24 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0.96$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0.03$$

$$[\text{H}^+]_m = 11 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x+y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	k_y	$\frac{y}{4} - x$
0	0.01062	—	0.02092	—	—	—	—	—	—
1	0.00905	0.00157	0.01287	0.00805	0.00739	0.00066	0.00883	(0.752)	+0.00119
3*	0.00725	0.00337	0.00742	0.01350	0.01156	0.00194	0.00893	0.432	+0.00095
5	0.00607	0.00455	0.00145	0.01947	0.01708	0.00239	0.00834	0.409	+0.00188
7*	0.00532	0.00530	0.00050	0.02042	0.01728	0.00314	0.00797	0.310	+0.00118
9	0.00552	0.00510	0.00030	0.02062	0.01776	0.00286	0.00807	(0.245)	(+0.00158)
11*	0.00517	0.00545	0.00015	0.02077	0.01749	0.00328	0.00789	(0.202)	(+0.00109)
							Mittel	0.384	+0.00130

Tabelle 45.

$M_0O_3 = 3 \cdot 10^{-5}$

$CH_3COONa = 0.48$

$CH_3COOH = 0.03$

$[H^+]_m = 16 \cdot 10^{-7}$

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[Na_2S_2O_3]_m$	k_y	$\frac{y-x}{4}$
0	0.00950	—	0.02097	—	—	—	—	—	—
5	0.00770	0.00180	0.01765	0.00332	0.00174	0.00158	0.00860	0.0405	-0.00115
8*	0.00695	0.00255	0.01500	0.00597	0.00390	0.00207	0.00823	(0.0595)	-0.00109
13*	0.00575	0.00375	0.01312	0.00785	0.00466	0.00319	0.00762	0.0472	-0.00203
15	0.00525	0.00425	0.01227	0.00870	0.00509	0.00361	0.00737	0.0460	-0.00234
20*	0.00452	0.00498	0.01030	0.01067	0.00650	0.00417	0.00701	0.0464	-0.00255
25	0.00367	0.00583	0.00880	0.01217	0.00725	0.00492	0.00658	0.0442	-0.00311
35*	0.00290	0.00660	0.00612	0.01485	0.00940	0.00545	0.00620	0.0433	-0.00310
40	0.00215	0.00735	0.00460	0.01637	0.01028	0.00609	0.00582	0.0442	-0.00352
50*	0.00180	0.00770	0.00315	0.01782	0.01158	0.00624	0.00565	0.0409	-0.00385
60	0.00105	0.00845	0.00145	0.01952	0.01262	0.00690	0.00527	0.0400	-0.00375
75	0.00072	0.00878	0.00050	0.02047	0.01335	0.00712	0.00511	(0.0348)	-0.00378
80*	0.00090	0.00860	0.00057	0.02040	0.01349	0.00691	0.00520	(0.0325)	(-0.00354)
							Mittel	0.00436	-0.00270

Tabelle 46.

Tabelle Nr.	$[H^+]_m$	${}_0k_y \cdot 10^{-3} = \frac{k_y}{[MoO_3]} \cdot 10^{-3}$
40	$1 \cdot 4 \cdot 10^{-7}$	1.21
38	$6 \cdot 10^{-7}$	1.81
41	$6 \cdot 1 \cdot 10^{-7}$	1.35
42	$9 \cdot 4 \cdot 10^{-7}$	1.41
43	$9 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$	1.38
44	$11 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$	1.60
45	$16 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$	1.45
39 ¹	$52 \cdot 10^{-7}$	2.08

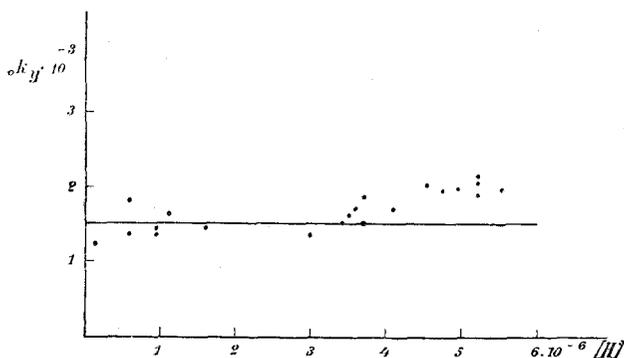
1 Vergleichsversuch.

Die in der Übersicht (Tabelle 46) enthaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten ${}_0k_y$ der vorausgehenden Versuche zeigen sowohl an und für sich als auch im Zusammenhalt mit den übrigen in die nachstehende Figur eingetragenen Daten, daß bei genügend niedriger Konzentration der H^+ -Ionen die Geschwindigkeit der abgelenkten Reaktion von der H^+ -Konzentration nur sehr wenig abhängig ist, indem sie sich mit sinkendem H^+ -Gehalt keineswegs der Null, sondern deutlich einem Grenzwert nähert. Die im Laufe der bisherigen Untersuchung wiederholt aufgezeigte, Geschwindigkeit beeinflussende Rolle der H^+ -Ionen ist mithin bloß eine katalytische; die katalytische Ablenkung der H_2O_2 - $Na_2S_2O_3$ -Reaktion durch Molybdänsäure aus der Richtung der Tetrathionatbildung in die der Sulfatbildung wird mithin selbst wieder durch H^+ -Ionen katalysiert, ist aber nicht an deren Gegenwart geknüpft, sondern verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit auch in — theoretisch oder praktisch — neutraler Lösung.

Zur numerischen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante der Sulfatreaktion unter diesen Verhältnissen — also extrapoliert für $[H^+] = 0$ — finden sich, wie bereits oben bemerkt, in nachfolgender Figur die experimentellen Daten innerhalb jenes H^+ -Ionenintervalls (bis zu etwa $6 \cdot 10^{-6}$) zusammengestellt, in welchem die Veränderlichkeit der Geschwindigkeit

mit der H^+ -Konzentration zwar eben schon merklich, aber zur zahlenmäßigen Auswertung noch zu wenig ausgeprägt ist, teilweise auch durch die bei der Art der Untersuchungs- und Rechenmethode unvermeidlichen Schwankungen im numerischen Betrag des Geschwindigkeitskoeffizienten überdeckt erscheint.

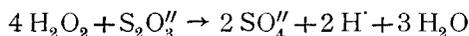
Man erkennt, daß sich ${}_0k_y$ zu Beginn dieses Intervalls ziemlich regellos um einen Mittelwert gruppiert (in der Figur durch



eine ausgezogene Linie markiert), als den wir unter Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Zahlen

$${}_0k_y = 1.5 \cdot 10^3 \quad (25^\circ \text{ C.})$$

annehmen möchten.¹ Die Sulfatbildung aus H_2O_2 [der Anfangskonzentration (H_2O_2)] und $Na_2S_2O_3$ [der Anfangskonzentration ($Na_2S_2O_3$)] bei Gegenwart von Molybdänsäure [MoO_3]



verläuft mithin für $[H^+] = 0$ nach der Geschwindigkeitsgleichung ($y =$ Abnahme an Äquivalenten Wasserstoffsuperoxyd $\frac{H_2O_2}{2}$):

¹ Gelegentlich des p. M 428 [S 1386] zitierten Vortrages vor der Deutschen Bunsengesellschaft (l. c.) nahm ich als Mittelwert $1.6 \cdot 10^3$ an; neuere Versuche sowie eine erneute Diskussion des gesamten Zahlenmaterials scheinen aber eher für den etwas niedrigeren Zahlenwert $1.5 \cdot 10^3$ zu sprechen; einen irgend nennenswerten Einfluß auf die dort mitgeteilten Berechnungen hat diese geringfügige Abänderung natürlich nicht.

$$\frac{dy}{dt} = 1 \cdot 5 \cdot 10^3 [\text{Mo O}_3] \left[(\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3) - \frac{y}{8} \right], \quad (25^\circ \text{ C.}),$$

sofern die Zeit in Minuten, die Konzentrationen in g -Formel-, beziehungsweise Äquivalentgewichten $\frac{\text{Na}_2 \text{Mo O}_4}{1}$, $\frac{\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3}{1}$, $\frac{\text{H}_2 \text{O}_2}{2}$ pro Liter gezählt werden. Im Verein mit der Tetrathionat-

bildung, die stets zu einem gewissen Bruchteile parallel geht, ist also der gesamte Reaktionsfortschritt unter diesen Bedingungen gegeben durch die simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = 1 \cdot 53 [(\text{H}_2 \text{O}_2) - x - y] \left[(\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3) - x - \frac{y}{8} \right] \quad (25^\circ \text{ C.})$$

$$\frac{dy}{dt} = 1 \cdot 5 \cdot 10^3 [\text{Mo O}_3] \left[(\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3) - x - \frac{y}{8} \right],$$

wo nun x die Äquivalente gebildeten Tetrathionats $\left(\frac{\text{S}_4 \text{O}_6''}{2} \right)$,

y die halben Äquivalente gebildeten Sulfats $\left(\frac{\text{SO}_4''}{4} \right)$ pro Liter bedeuten.

F. Reaktionsmechanismus.

Die durch die vorangehenden Darlegungen geklärte Kinetik der katalytisch abgelenkten $\text{H}_2 \text{O}_2$ - $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ -Reaktion führt zu der Frage nach ihrem Mechanismus. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $\text{H}_2 \text{O}_2$ -Konzentration einerseits und ihre Abhängigkeit von der Thiosulfatkonzentration andererseits läßt den bündigen Schluß zu, daß an der die Geschwindigkeit bestimmenden, also zeitlich meßbaren Reaktion $\text{H}_2 \text{O}_2$ unbeteiligt, Thiosulfat aber beteiligt ist. Dann muß aber die Gesamtreaktion notwendig in Stufen verlaufen, und es muß die unmittelbar an $\text{H}_2 \text{O}_2$ anknüpfende Teilreaktion im Vergleich zu der Gesamtheit der Folgereaktionen mit außerordentlich großer Geschwindigkeit vor sich gehen. Diese erste, praktisch momentan verlaufende Teilreaktion ist nun offenbar eine Reaktion zwischen $\text{H}_2 \text{O}_2$ und dem Katalysator Molybdänsäure, welche letztere mit außerordentlich großer Geschwindigkeit durch $\text{H}_2 \text{O}_2$ zu einer höheren Oxydationsstufe oxydiert

wird, die erst ihrerseits meßbar langsam Thiosulfat zu Sulfat oxydiert. Dies sind wohl zweifellos die beiden Hauptabschnitte des Gesamtvorganges; die Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat durch H_2O_2 , deren unkatalysierte Geschwindigkeit so gut wie Null ist, ist also in Wirklichkeit eine Oxydation durch ein Oxydationsprodukt der Molybdänsäure, die auf diese Weise nach einer wohl schon veralteten Nomenklatur als »Sauerstoffüberträger« zwischen H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wirkt. Man erkennt die reaktionsbeteiligende Rolle des Katalysators, und daß die durch ihn bewirkte Reaktionsablenkung, wie sie durch das Bruttoverhalten ja tatsächlich zum Ausdruck kommt, im Grunde genommen auf einer geradezu von dem Katalysator ausgehenden neuen Reaktionsmöglichkeit beruht.

Nicht ganz so durchsichtig wie diese Zweiteilung des Totalverlaufes ist der Reaktionsmechanismus in jeder dieser Teilperioden. Die erste Periode ist offenbar identisch mit jener bei der Molybdänsäurekatalyse der H_2O_2 -J'-Reaktion. Brode¹ konnte wahrscheinlich machen, daß hierbei als intermediär mit außerordentlich großer Geschwindigkeit entstehendes Umsetzungsprodukt zwischen Wasserstoffsperoxyd und Molybdänsäure jene »Permolybdänsäuren« anzusehen sind, die als Verbindungen zwischen H_2O_2 und MoO_3 von Péchard,² Muthmann und Nagel,³ Melikoff und Pissarjewsky⁴ u. a. in fester Form oder in Lösung nachgewiesen wurden, und die die bekannte charakteristische und empfindliche Reaktion einerseits auf Molybdänsäure, andererseits auf H_2O_2 (Gelbfärbung) bedingen. Er konnte weiterhin zeigen, daß bei dem großen Überschusse an H_2O_2 über Molybdänsäure, der im Fall der Katalyse ja stets vorhanden ist, die sich bildende Persäure nur zu einem ganz geringen Bruchteile in Molybdänsäure und H_2O_2 dissoziiert sein kann, daß also ihre Konzentration mit der der Molybdänsäure so gut wie identisch ist, ihre Reaktionsbeteiligung also mit der Bruttokonzentration der zugesetzten

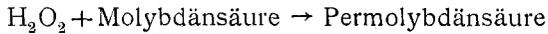
¹ L. c.

² C. r., 112 (1891), 720, 1060; Ann. Chim. Phys. (6), 28 (1892), 573.

³ Zeitschr. für anorg. Chemie, 17 (1898), 75; Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 31 (1898), 1836.

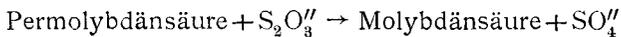
⁴ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 18 (1898), 59; 24 (1900), 108.

Molybdänsäure erfolgt. Da ihre Bildung eine unmeßbar rasche ist, so läßt sich natürlich über die Kinetik dieser Bildung, also über den Mechanismus der ersten Reaktionsperiode



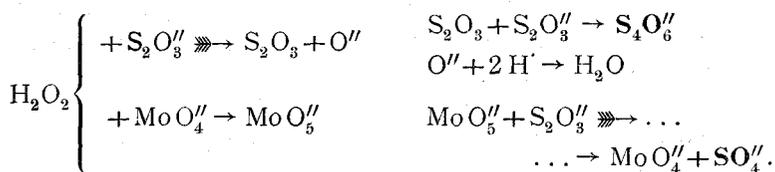
nichts aussagen.

Bezüglich der zweiten, der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsperiode, deren Schema



lautet, kann zunächst geschlossen werden, daß auch diese Reaktion wohl sicherlich in Stufen verlaufen wird, denn es ist auf Grund unserer Kenntnisse der Permolybdänsäure wenig wahrscheinlich, daß ihre Zusammensetzung eine derartige ist, daß ein Mol vier Atome Sauerstoff abzugeben vermag; dies aber wäre offenbar die Bedingung dafür, daß die Koeffizienten auf der linken Seite obiger Gleichung je gleich 1 wären, daß letztere sich also in Übereinstimmung mit dem kinetischen Nachweis befände, in bezug auf Molybdänsäure (= Persäure) und in bezug auf Thiosulfat monomolekular zu sein; obige Reaktion wird also in Stufen vor sich gehen müssen, die diesen Bedingungen genügen. Des weiteren kann nur so viel behauptet werden, daß diese Stufenfolge nach Abschnitt C nicht über Tetrathionat führen kann, also gemäß dem von dem einen von uns diskutierten Reaktionsmechanismus der Tetrathionatbildung nicht mit der intermediären Entladung des $\text{S}_2\text{O}_3''$ -Ions zu S_2O_3 einsetzen wird, allerdings eine negative Aussage, die aber immerhin vielleicht einiges Licht auf die Chemie dieser Persäuren zu werfen vermag; denn vom Standpunkte ihrer Auffassung als additionelle Verbindungen zwischen H_2O_2 und MoO_3 ist es jedenfalls auffallend, daß ihr Superoxydsauerstoff mit den gleichen Stoffen (Thiosulfat) so wesentlich anders reagiert als der Superoxydsauerstoff ihrer »Komponente« H_2O_2 . Auf welchem speziellen Weg aber der Thiosulfatschwefel durch Permolybdat zu Sulfatschwefel oxydiert wird, muß unentschieden bleiben.

Trotz dieser noch vorhandenen Lücken in Einzelheiten des gesamten Reaktionsverlaufes erscheint nach dem Vorhergehenden der Mechanismus der in Rede stehenden katalytischen Reaktionsablenkung auf Grund der erörterten kinetischen Ergebnisse in den maßgebenden Punkten aufgeklärt. Die nachfolgende schematische Übersicht mag im Zusammenhalt mit den in dieser und früheren Arbeiten diskutierten Annahmen einen Einblick in das Neben- und Nacheinander der hier obwaltenden Reaktionen geben:



Die beiden gefiederten Pfeile zeigen die langsamen, geschwindigkeitbestimmenden Teilreaktionen an. Für $[\text{H}^+] = 0$ vollzieht sich, bezogen auf gleiche Konzentrationen, die Molybdänsäurereduktion durch Thiosulfat $\frac{1500}{2 \cdot 1 \cdot 53} = \text{rund } 500$ mal rascher als die Wasserstoffsperoxydreduktion durch Thiosulfat.

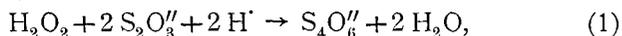
Da eine derartige Ablenkung auf die katalytische Bevorzugung eines bestimmten Reaktionsproduktes hinausläuft, eine Erscheinung, die, wie bereits einleitend bemerkt, insbesondere für die Chemie der Fermente und Enzyme typisch ist, so dürfte, wie es scheint, hier das erste hinsichtlich Kinetik und Mechanismus durchsichtige Beispiel der analogen Wirksamkeit eines anorganischen Katalysators einer anorganischen Reaktion im homogenen System vorliegen; auf einige weitere Einzelheiten in dieser Beziehung soll an späterer Stelle zurückgekommen werden.

G. Zusammenfassung der Ergebnisse.

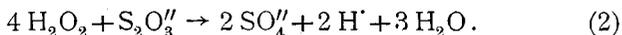
Die hauptsächlichen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bei Gegenwart von Molybdänsäure liefert die von Abel untersuchte Oxydation von Thiosulfat durch Wasserstoffsperoxyd

oxyd in (essig)saurer Lösung neben Tetrathionat, dem sonst ausschließlichen Produkt der Reaktion



auch Sulfat; der auf die Sulfatbildung entfallende Reaktionsanteil entspricht stöchiometrisch der Umsetzungsgleichung



Das Äquivalentverhältnis zwischen verbrauchtem Wasserstoff-superoxyd und Thiosulfat variiert demgemäß bei spurenweisem Zusatze von Molybdänsäure je nach den Versuchsbedingungen zwischen 1 : 1 und 8 : 1.

2. Die Tetrathionatreaktion (1) bleibt — nach Maßgabe ihres Ausmaßes — in weitem Umfange von der Gegenwart der Molybdänsäure unbeeinflusst; die Sulfatreaktion (2) verläuft nicht über Tetrathionat; es liegt hier also tatsächlich ein Fall katalytischer Reaktionsablenkung vor.

3. Die Geschwindigkeit der Sulfatreaktion (2) ist unabhängig von der Wasserstoffsuperoxyd- und proportional der Thiosulfat- und der Molybdänsäurekonzentration; H⁺-Ionen wirken beschleunigend; über die quantitative Seite dieser Beschleunigung wird gesondert berichtet werden. Die Geschwindigkeitsgleichung, bezogen auf [H⁺] = 0, lautet:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 1500 [\text{MoO}_3] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3], \quad (25^\circ \text{C.})$$

sofern die Zeit in Minuten, die Konzentrationen in *g*-Formel-, beziehungsweise Äquivalentgewichten $\left(\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2}\right)$, (Na₂S₂O₃) und (MoO₃) pro Liter gezählt werden.

4. Die Gesamtgeschwindigkeit der durch die Gegenwart von Molybdänsäure aus der Richtung der niedrigsten in die Richtung der höchsten Oxydationsstufe des Thiosulfats abgelenkten Reaktion zwischen diesem und Wasserstoffsuperoxyd ergibt sich aus der Superposition der beiden für den Einzelverlauf von (1) und (2) gültigen kinetischen Beziehungen und wird demgemäß dargestellt durch die beiden simultanen Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = 1 \cdot 53 [(H_2O_2) - x - y] \left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8} \right]$$

$$\frac{dy}{dt} = 1500 [MoO_3] \left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8} \right], \quad (25^\circ C.)$$

wenn die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen, x und y die zur Zeit t vorhandenen Konzentrationen des gebildeten Tetrathionats und Sulfats in den entsprechenden Einheiten $\left(\frac{(S_4O_6'')}{2} \right)$, beziehungsweise $\left(\frac{(SO_4'')}{4} \right)$ bedeuten.

5. Der Mechanismus der zu Sulfat führenden Reaktion ist offenbar der, daß H_2O_2 Molybdänsäure zu einer Permolybdänsäure, diese ihrerseits Thiosulfat zu Sulfat oxydiert, und zwar derart, daß die erste Teilreaktion mit außerordentlich großer, die zweite in ihrer Gesamtheit mit meßbarer Geschwindigkeit, selbst aber wieder in Stufen verläuft, deren geschwindigkeitbestimmende, langsame Stufe eine bimolekulare Reaktion zwischen der Persäure und Thiosulfat ist.

6. Es wurde auf die Analogie dieser auswählenden anorganischen Katalyse mit dem selektiven Verlauf von Ferment- und Enzymreaktionen hingewiesen.

7. Die Ausarbeitung der Untersuchungsmethode führte zu der Frage nach dem Verhalten von alkalischer Jodlösung zu einem H_2O_2 - $Na_2S_2O_3$ - $Na_2S_4O_6$ -Gemisch, bei deren Verfolgung einerseits die Bedingungen für quantitative alkalisch-jodometrische Titration von Thiosulfat und Tetrathionat in gewissem Umfange abgegrenzt wurden, worüber der eine von uns bereits an anderer Stelle ausführlicher berichtet hat, während sich andererseits hierauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung von H_2O_2 unter diesen Verhältnissen gründen ließ.