

Katalytische Studien. IV.

H-Ionen-Katalyse und -Autokatalyse der katalytisch abgelenkten Wasserstoffsperoxyd-Thiosulfat-Reaktion

von

E. Abel.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1913.)

Inhalt: A. Einleitung. B. Abhängigkeit der Katalyse von der H-Ionen-Konzentration. C. Autokatalyse. D. Mechanismus der H-Ionen-Katalyse. E. Schlußbemerkung. F. Zusammenfassung der Ergebnisse. G. Anhang von E. Abel und G. Baum.

A. Einleitung.

In einer vorausgegangenen Studie¹ habe ich in Gemeinschaft mit G. Baum gezeigt, daß die von mir² untersuchte Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat in Gegenwart von Molybdänsäure aus der Richtung zur niedrigsten Oxydationsstufe, dem Tetrathionat, in die Richtung zur höchsten Stufe, dem Sulfat, abgelenkt wird, und daß unter diesen Verhältnissen die Reaktionsgeschwindigkeit bei kleiner (und konstant gehaltener) H-Ionen-Konzentration ($[H]$ etwa $< 3 \cdot 10^{-6}$) durch die simultanen Differentialgleichungen gegeben ist:

$$\frac{dx}{dt} = 1 \cdot 53 [(H_2O_2) - x - y] \left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8} \right] \quad (25^\circ C.)$$

$$\frac{dy}{dt} = 1 \cdot 5 \cdot 10^3 [MoO_3] \left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8} \right],$$

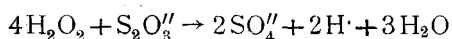
¹ Katalytische Studien, III. Diese Sitzungsberichte, 121, Abt. II b, (1912), 1333.

² Diese Sitzungsberichte, 116, Abt. II b, Juli 1907.

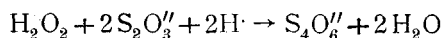
sofern die Zeit in Minuten gezählt ist, $[\text{MoO}_3]$ die Konzentration von Molybdat in Grammolen, die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen von H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in Gramm-Äquivalenten $\left(\frac{(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}, (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\right)$ pro Liter bedeuten und x und y die auf die Tetrathionat-, beziehungsweise Sulfatbildung entfallenden Anteile von Wasserstoffsuperoxyd sind, gleichfalls ausgedrückt in Äquivalenten $\left(\frac{(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}\right)$ pro Liter.

Beide Parallelreaktionen werden durch $\text{H}\cdot$ -Ionen beschleunigt, allerdings in sehr ungleicher Weise; denn während nach meiner seinerzeitigen Mitteilung¹ der $\text{H}\cdot$ -Ionen-Einfluß auf die Tetrathionatbildung ein nur ganz geringfügiger ist und daher innerhalb weiter Grenzen einfach vernachlässigt werden kann, wird, wie im folgenden gezeigt werden soll und teilweise auch schon aus der vorangegangenen Publikation hervorgeht, die Sulfatbildung durch $\text{H}\cdot$ -Ionen außerordentlich stark katalysiert, derart, daß das Aufteilungsverhältnis zwischen den beiden Reaktionsprodukten durch wachsenden $\text{H}\cdot$ -Ionen-Gehalt beliebig weit zugunsten des Sulfats verschoben werden kann.

Da weiterhin die Sulfatreaktion gemäß der Gleichung



$\text{H}\cdot$ -Ionen selbst erzeugt, so ist deren katalytische Funktion eine autokatalytische, die jedoch auf der anderen Seite durch die $\text{H}\cdot$ -verbrauchende Reaktion der begleitenden Tetrathionatbildung



gehemmt wird. Will man andererseits die autokatalytische Wirksamkeit der $\text{H}\cdot$ -Ionen herabdrücken und bloß die katalytische hervortreten lassen, so hat man, ganz analog wie bei den bereits mitgeteilten Versuchen, die Konzentrationen an zugesetzter schwacher Säure (CH_3COOH) und ihrem Neutralsalz (CH_3COONa) so zu wählen, daß die durch den Reaktions-

¹ L. c.

ablaufbedingte Veränderung der H⁺-Ionen-Konzentration $\left(\frac{y}{4} - x\right)$ relativ zur vorhandenen möglichst gering ist. Mit dieser Absicht sind die zunächst angeführten Versuche unternommen, welche die

B. Abhängigkeit der Katalyse von der H⁺-Ionen-Konzentration

festzustellen suchen. Bezüglich der Ausführung der Versuche sei auf das in der Arbeit von Abel und Baum Gesagte verwiesen. Da bei größeren H⁺-Konzentrationen bereits auf mögliche Störungen infolge Einwirkung der Säure auf Thiosulfat zu achten ist und die Reaktionsgeschwindigkeit mit der H⁺-Konzentration stark anwächst, so gestaltete sich die Reaktionsverfolgung nicht immer ganz einfach. Die H₂O₂-Bestimmung geschah vielfach nach der in der früheren Arbeit beschriebenen, alkalisch-jodometrischen Methode, wobei jedoch eine gelegentliche Kontrolle an der Hand der zweiten Bestimmungsart nie versäumt wurde. Auch die Art der Berechnung der Versuchsergebnisse schließt sich den seinerzeit gemachten Angaben an. Im besonderen sei bemerkt, daß die Geschwindigkeitskonstante k_y der Sulfatreaktion auch hier wieder aus der mittleren Abnahme von Thiosulfat nach der Gleichung

$$k_y = {}_0k_y[\text{MoO}_3] = \frac{1}{t} \frac{y}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m}$$

und der theoretische Fortschritt der Sulfatbildung ($y_{\text{ber.}}$) nach der an früherer Stelle abgeleiteten Gleichung ($a = \text{Anfangskonzentration von H}_2\text{O}_2$)

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

$$\left(k = \frac{k_x}{k_y}; k_x = \frac{1}{t} \frac{x}{[\text{H}_2\text{O}_2]_m [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m} \right)$$

berechnet wurde. Die in der letzten Kolumne angeführte Zahlenreihe $\left(\frac{y}{4} - x\right)$ zeigt, daß infolge der Wahl der Versuchs-

bedingungen die Änderung der H⁻-Ionenkonzentration während des Reaktionsablaufes hier in der Tat praktisch nicht wesentlich in Betracht kommt. In den Zahlenwerten der errechneten Konstante k_x kommt trotz mancherlei Schwankungen die (geringfügige) Beschleunigung auch der Tetrathionatreaktion durch H⁻-Ionen bereits merkbar zum Ausdruck.

Tabelle 1.

$\text{MoO}_3 = 4 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^-]_m = 9 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01056$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 00980$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 50$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 117$.

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	0·00980	—	0·01056	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	0·00884	0·00096	0·00892	0·00164	0·00072	0·00092	0·00932	0·00974	1·68	(0·0129)	0·00092	-0·00074	
10	0·00830	0·00150	0·00764	0·00292	0·00162	0·00130	0·00905	0·00910	1·58	0·0179	0·00171	-0·00090	
14	0·00780	0·00200	0·00640	0·00416	0·00247	0·00169	0·00880	0·00848	1·62	0·0200	0·00248	-0·00107	
17	0·00756	0·00224	0·00572	0·00484	0·00297	0·00187	0·00868	0·00814	1·60	0·0198	0·00295	-0·00113	
20	0·00726	0·00254	0·00486	0·00570	0·00361	0·00209	0·00853	0·00771	1·58	0·0211	0·00355	-0·00119	
23	0·00702	0·00278	0·00426	0·00630	0·00402	0·00228	0·00841	0·00741	1·59	0·0208	0·00400	-0·00127	
31	0·00654	0·00326	0·00288	0·00768	0·00505	0·00263	0·00817	0·00672	1·53	0·0200	0·00509	-0·00137	
38	0·00620	0·00360	0·00148	0·00908	0·00625	0·00283	0·00800	0·00602	1·54	0·0205	0·00628	-0·00127	
58	0·00588	0·00382	0·00056	0·01000	0·00705	0·00295	0·00789	0·00556	(1·16)	(0·0154)	0·00684	-0·00119	
Mittel										1·59	0·0200		
										$k = 79 \cdot 5$			

Tabelle 2.

$\text{MoO}_3 = 4.10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 21 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01056$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00980$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.50$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.050$.

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	0.00980	—	0.01056	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	0.00888	0.00092	0.00776	0.00280	0.00215	0.00065	0.00934	0.00916	(1.28)	0.0384	0.00207	-0.00011	
10	0.00824	0.00156	0.00656	0.00400	0.00279	0.00121	0.00902	0.00856	1.56	(0.0309)	0.00302	-0.00051	
13	0.00782	0.00198	0.00448	0.00608	0.00470	0.00138	0.00881	0.00752	1.60	0.0411	0.00474	-0.00021	
16	0.00752	0.00228	0.00322	0.00734	0.00578	0.00156	0.00866	0.00689	1.64	0.0417	0.00583	-0.00012	
19	0.00730	0.00250	0.00214	0.00842	0.00677	0.00165	0.00855	0.00635	1.59	0.0417	0.00680	+0.00004	
22	0.00712	0.00268	0.00128	0.00928	0.00755	0.00173	0.00846	0.00592	1.56	0.0405	0.00761	+0.00016	
24	0.00702	0.00278	0.00074	0.00982	0.00805	0.00177	0.00841	0.00565	1.55	0.0398	0.00812	+0.00024	
29	0.00694	0.00286	0.00024	0.01032	0.00852	0.00180	0.00837	0.00540	(1.37)	(0.0352)	0.00863	+0.00033	
Mittel.....										1.58	0.0405	—	-0.00002
										$k = 39 \cdot 0$			

Tabelle 3.

$\text{MoO}_3 = 2.10^{-6}$. $[\text{H}]_m = 32 \cdot 1.10^{-5}$. $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01116$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00978$. $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.75$. $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.05$.

l	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	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	0.00978	—	0.01116	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0.00932	0.00046	0.01054	0.00062	0.00018	0.00044	0.00955	0.01085	2.12	(0.0095)	0.00034	-0.00039
5	0.00884	0.00094	0.00932	0.00184	0.00102	0.00082	0.00932	0.01024	1.72	0.0219	0.00103	-0.00057
11	0.00780	0.00198	0.00704	0.00412	0.00245	0.00167	0.00879	0.00910	1.90	0.0255	0.00243	-0.00106
17	0.00716	0.00262	0.00526	0.00590	0.00375	0.00215	0.00847	0.00821	1.80	0.0261	0.00364	-0.00121
23	0.00646	0.00332	0.00436	0.00680	0.00398	0.00282	0.00812	0.00776	1.96	0.0213	0.00428	-0.00181
28	0.00632	0.00346	0.00276	0.00840	0.00565	0.00275	0.00805	0.00696	1.76	0.0250	0.00554	-0.00134
40	0.00576	0.00402	0.00076	0.01040	0.00730	0.00310	0.00777	0.00596	1.67	0.0235	0.00730	-0.00128
Mittel									1.85	0.0239		-0.00110
											$k = 77.5$	

Tabelle 4.

$\text{MoO}_3 = 1.33 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 46 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.02180$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00978$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.75$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.03$.

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	0.00978	—	0.02180	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0.00728	0.00250	0.01856	0.00324	0.00084	0.00240	0.00853	0.02018	1.75 (0.0123)	0.00111	0.00111	-0.00219
17	0.00536	0.00442	0.01536	0.00644	0.00231	0.00413	0.00757	0.01858	1.72	0.0177	0.00235	-0.00355
24	0.00424	0.00554	0.01344	0.00836	0.00322	0.00514	0.00701	0.01762	1.74	0.0192	0.00315	-0.00434
29	0.00374	0.00604	0.01272	0.00908	0.00347	0.00561	0.00676	0.01726	1.66	0.0177	0.00347	-0.00474
31	0.00354	0.00624	0.01220	0.00960	0.00384	0.00576	0.00666	0.01700	1.64	0.0186	0.00371	-0.00480
50	0.00244	0.00734	0.00996	0.01184	0.00515	0.00669	0.00611	0.01588	(1.38)	0.0169	0.00479	-0.00540
Mittel.....										1.70	0.0180	-0.00417
$k = 94.5$												

Tabelle 5.

 $\text{MoO}_3 = 9.10-7, [\text{H}]_m = 59.10-5, \text{H}_2\text{O}_2 = 0.01068, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01068, \text{CH}_3\text{COOH} = 0.60, \text{CH}_3\text{COONa} = 0.02.$

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$	
0	0.01068	—	0.01068	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	0.00960	0.00108	0.00874	0.00194	0.00098	0.00096	0.01014	0.00972	1.63	(0.0161)	0.00111	-0.00072	
9	0.00896	0.00172	0.00744	0.00324	0.00173	0.00151	0.00982	0.00906	1.88	0.0196	0.00189	-0.00108	
12	0.00860	0.00208	0.00652	0.00416	0.00249	0.00167	0.00964	0.00880	1.68	0.0215	0.00249	-0.00105	
15	0.00824	0.00244	0.00544	0.00524	0.00319	0.00205	0.00946	0.00806	1.80	0.0225	0.00328	-0.00125	
19	0.00778	0.00290	0.00424	0.00644	0.00407	0.00240	0.00923	0.00746	1.83	0.0230	0.00409	-0.00138	
22	0.00756	0.00312	0.00344	0.00724	0.00470	0.00254	0.00912	0.00706	1.78	0.0234	0.00472	-0.00136	
25	0.00742	0.00326	0.00272	0.00796	0.00536	0.00260	0.00905	0.00670	1.71	0.0237	0.00529	-0.00126	
32	0.00704	0.00364	0.00132	0.00936	0.00652	0.00284	0.00886	0.00601	1.67	0.0230	0.00650	-0.00121	
53	0.00670	0.00398	0.00034	0.01034	0.00725	0.00309	0.00869	0.00551	(1.22)	(0.0158)	0.00742	-0.00128	
72	0.00672	0.00396	0.00024	0.01044	0.00740	0.00304	0.00870	0.00546	—	—	—	-0.00119	
Mittel.....										1.75	0.0224	—	-0.00118
										$k = 78.2$			

Tabelle 6.

MoO₃ = 1.10-6, [H⁺]_m = 69·5·10⁻⁵, H₂O₂ = 0·00934, Na₂S₂O₃ = 0·00984, CH₃COOH = 1·33, CH₃COONa = 0·04.

<i>t</i>	Na ₂ S ₂ O ₃	$\frac{y}{x+\frac{y}{8}}$	H ₂ O ₂	<i>x+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>	<i>y</i> ber.	$\frac{y}{4} - x$	
0	0·00984	—	0·00934	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	0·00884	0·00100	0·00734	0·00200	0·00114	0·00086	0·00934	0·00834	2·20	0·0245	0·00118	-0 00057	
9	0·00826	0·00158	0·00592	0·00342	0·00207	0·00135	0·00905	0·00763	2·17	0·0254	0·00209	-0·00083	
14	0·00772	0·00212	0·00450	0·00484	0·00310	0·00174	0·00878	0·00692	2·04	0·0252	0·00307	-0·00096	
21	0·00708	0·00276	0·00272	0·00662	0·00440	0·00222	0·00846	0·00603	2·07	0·0247	0·00444	-0 00112	
30	0·00664	0·00320	0·00094	0·00840	0·00593	0·00247	0·00824	0·00514	1·94	0·0241	0·00598	-0·00099	
42	0·00640	0·00344	0·00030	0·00904	0·00640	0·00264	0·00812	0·00482	(1·60)	(0·0188)	0·00660	-0·00104	
Mittel										2·08	0·0248	—	-0·00092
										<i>k</i> = 84			

Tabelle 7.

$\text{MoO}_3 = 3 \cdot 10^{-7}$. $[\text{H}]_m = 74 \cdot 10^{-5}$. $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01076$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01064$. $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 80$. $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01064	—	0·01076	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0·00988	0·00076	0·00972	0·00104	0·00032	0·00072	0·01026	0·01024	1·71	0·0078	0·00034	—0·00064
10	0·00884	0·00180	0·00846	0·00236	0·00057	0·00173	0·00974	0·00961	1·85	0·0058	0·00078	—0·00159
14	0·00832	0·00232	0·00748	0·00328	0·00109	0·00219	0·00948	0·00912	1·81	0·0083	0·00115	—0·00192
19	0·00784	0·00280	0·00658	0·00418	0·00157	0·00261	0·00924	0·00867	1·72	0·0089	0·00152	—0·00222
26	0·00716	0·00348	0·00560	0·00516	0·00191	0·00325	0·00890	0·00818	1·72	0·0083	0·00196	—0·00277
35	0·00656	0·00408	0·00442	0·00634	0·00258	0·00376	0·00860	0·00759	1·64	0·0086	0·00254	—0·00311
65	0·00536	0·00528	0·00200	0·00876	0·00397	0·00479	0·00800	0·00638	1·45	0·0077	0·00402	—0·00379
100	0·00488	0·00576	0·00032	0·01044	0·00533	0·00511	0·00776	0·00554	(1·19)	(0·0069)	0·00538	—0·00378
125	0·00480	0·00584	0·00000	0·01076	0·00562	0·00514	0·00772	0·00538	—	—	—	(—0·00374)
Mittel.....										1·70	0·0083	—0·00248
										$k = 205$		

Tabelle 8.

$\text{MoO}_3 = 6 \cdot 10^{-7}$, $[\text{H}^+]_m = 77 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01044$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 00984$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 80$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·00984	---	0·01044	---	---	---	---	---	---	---	---	---
6	0·00870	0·00114	0·00862	0·00182	0·00077	0·00105	0·00927	0·00953	1·98	(0·0139)	0·00090	-0·00086
10	0·00816	0·00168	0·00744	0·00300	0·00150	0·00150	0·00900	0·00894	1·85	0·0167	0·00155	-0·00112
14	0·00768	0·00216	0·00628	0·00416	0·00228	0·00188	0·00876	0·00836	1·84	0·0186	0·00224	-0·00131
20	0·00708	0·00276	0·00504	0·00540	0·00301	0·00239	0·00846	0·00774	1·83	0·0179	0·00302	-0·00164
32	0·00628	0·00356	0·00272	0·00772	0·00475	0·00297	0·00806	0·00658	1·76	0·0185	0·00469	-0·00178
41	0·00596	0·00388	0·00156	0·00888	0·00570	0·00318	0·00790	0·00600	1·62	0·0176	0·00566	-0·00175
52	0·00576	0·00408	0·00072	0·00972	0·00644	0·00328	0·00780	0·00558	(1·45)	0·0160	0·00640	-0·00167
Mittel.....									1·81	0·0176		-0·00145
									$k = 102 \cdot 5$			

Tabelle 9.

$\text{MoO}_3 = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 81 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01216$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01040$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 80$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01040	—	0·01216	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0·00956	0·00084	0·00950	0·00266	0·00208	0·00058	0·00998	0·01178	(1·24)	(0·0522)	0·00184	—0·00006
8	0·00888	0·00152	0·00792	0·00424	0·00311	0·00113	0·00964	0·01004	1·46	0·0403	0·00300	—0·00035
11	0·00844	0·00196	0·00676	0·00540	0·00393	0·00147	0·00942	0·00946	1·51	0·0381	0·00390	—0·00049
17	0·00772	0·00268	0·00434	0·00782	0·00587	0·00195	0·00908	0·00825	1·53	0·0380	0·00587	—0·00048
20	0·00744	0·00296	0·00320	0·00896	0·00685	0·00211	0·00892	0·00768	1·53	0·0384	0·00687	—0·00040
24	0·00720	0·00320	0·00208	0·01008	0·00790	0·00218	0·00880	0·00712	1·44	0·0375	0·00794	—0·00021
27	0·00696	0·00344	0·00128	0·01088	0·00850	0·00238	0·00868	0·00672	1·51	0·0363	0·00864	—0·00026
Mittel,										1·50	0·0381	—0·00032
$k = 39 \cdot 4$												

Tabelle 10.

$\text{MoO}_3 = 1.8 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 83 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01216$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01040$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.80$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0.01040	—	0.01216	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0.00988	0.00052	0.01064	0.00152	0.00114	0.00038	0.01014	0.01140	1.64	0.0560	0.00112	-0.00010
7	0.00888	0.00152	0.00722	0.00494	0.00391	0.00103	0.00964	0.00969	1.58	0.0580	0.00379	-0.00005
11	0.00816	0.00224	0.00488	0.00728	0.00575	0.00153	0.00928	0.00854	1.75	0.0565	0.00580	-0.00009
14	0.00774	0.00266	0.00324	0.00892	0.00715	0.00177	0.00907	0.00770	1.81	0.0562	0.00724	+0.00002
19	0.00732	0.00308	0.00112	0.01104	0.00910	0.00194	0.00886	0.00664	1.71	0.0540	0.00918	+0.00033
22	0.00716	0.00324	0.00020	0.01196	0.00995	0.00201	0.00878	0.00618	1.68	0.0520	—	+0.00048
Mittel.....									1.70	0.0554		
										$k = 30.8$		

Tabelle 11.

$\text{MoO}_3 = 6 \cdot 66 \cdot 10^{-7}$, $[\text{H}^+]_m = 98 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 00962$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 00984$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 1 \cdot 0$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·00984	—	0·00962	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00916	0·00068	0·00854	0·00108	0·00046	0·00062	0·00950	0·00908	2·39	(0·0161)	0·00060	—0·00051
7	0·00846	0·00138	0·00684	0·00278	0·00160	0·00118	0·00915	0·00823	2·24	0·0250	0·00160	—0·00078
12	0·00780	0·00204	0·00528	0·00434	0·00263	0·00171	0·00882	0·00745	2·16	0·0249	0·00262	—0·00105
17	0·00726	0·00258	0·00386	0·00576	0·00363	0·00213	0·00855	0·00674	2·17	0·0250	0·00362	—0·00122
22	0·00684	0·00300	0·00280	0·00682	0·00435	0·00247	0·00834	0·00621	2·17	0·0237	0·00443	—0·00138
28	0·00646	0·00338	0·00202	0·00760	0·00482	0·00278	0·00815	0·00582	2·09	(0·0212)	0·00508	—0·00158
34	0·00628	0·00356	0·00098	0·00864	0·00580	0·00284	0·00806	0·00530	(1·96)	(0·0212)	0·00600	—0·00139
41	0·00608	0·00376	0·00030	0·00932	0·00635	0·00297	0·00796	0·00496	—	—	0·00664	—0·00138
Mittel										2·20	0·0247	—0·00116
										$k = 89$		

Tabelle 12.

$\text{MoO}_3 = 1 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 117 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 02180$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 00972$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 2 \cdot 0$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 035$.

l	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$x + \frac{y}{8}$	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	0·00972	—	0·02180	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·00904	0·00068	0·02040	0·00140	0·00082	0·00058	0·00938	0·02110	(1·52 ²)	0·0423 ²	0·00072 ²	—0·00040 ²
21	0·00900	0·00072	0·02040	0·00140	0·00078	0·00062	0·00936	0·02110	1·75 ²	0·0413 ²	0·00264 ²	—0·00160 ²
8	0·00706	0·00266	0·01644	0·00536	0·00309	0·00227	0·00838	0·01912	1·85	0·0423	0·00400	—0·00218
81	0·00712	0·00260	0·01710	0·00470	0·00240	0·00230	0·00842	0·01945	1·88	(0·0326)	0·00400	(—0·00280)
12	0·00604	0·00368	0·01462	0·00718	0·00400	0·00318	0·00788	0·01821	1·91 ²	(0·0308 ²)	0·00462 ²	(—0·00340 ²)
141	0·00560	0·00412	0·01462	0·00718	0·00350	0·00368	0·00766	0·01821	1·81	(0·0333)	0·00590	(—0·00350)
18	0·00488	0·00484	0·01332	0·00848	0·00416	0·00432	0·00750	0·01756	1·70	(0·0331)	0·00695	(—0·00366)
181	0·00478	0·00494	0·01352	0·00824	0·00381	0·00447	0·00725	0·01766	1·82	0·0420	—0·00160	—
23	0·00422	0·00550	0·01162	0·01018	0·00535	0·00483	0·00697	0·01671	Mittel..... $k = 43 \cdot 5$			
29	0·00366	0·00606	0·01012	0·01168	0·00642	0·00526	0·00669	0·01596				

1 Unabhängiger Parallelversuch.

2 Mittel.

Tabelle 13.

MoO₃ = 4.10-7, [H⁺]_m = 131.10-5, H₂O₂ = 0.01066, beziehungsweise 0.009821, Na₂S₂O₃ = 0.01072, beziehungsweise 0.009841, CH₃COOH = 1.35, CH₃COONa = 0.02.

<i>l</i>	Na ₂ S ₂ O ₃	$x + \frac{y}{8}$	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</i> _x	<i>k</i> _y	<i>y</i> ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0.01072	—	0.01066	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.00972	0.00100	0.00872	0.00194	0.00107	0.00087	0.01022	0.00929	1.83	0.0209	0.00093	0.00060
6	—	0.00124	—	0.00212	0.00100	0.00112	0.00922	0.00876	2.32	0.0181	0.00109	0.00087
8	0.00908	0.00164	0.00772	0.00294	0.00148	0.00146	0.00990	0.00919	2.01	0.0187	0.00147	0.00109
11	0.00860	0.00212	0.00666	0.00400	0.00215	0.00185	0.00966	0.00866	2.01	0.0202	0.00206	0.00131
12	—	0.00200	—	0.00382	0.00208	0.00174	0.00882	0.00792	2.08	0.0197	0.00209	0.00122
13	0.00824	0.00248	0.00612	0.00454	0.00235	0.00214	0.00948	0.00839	2.12	0.0191	0.00240	0.00155
17	0.00784	0.00288	0.00518	0.00548	0.00297	0.00251	0.00928	0.00792	2.01	0.0188	0.00298	0.00177
19	—	0.00260	—	0.00512	0.00288	0.00224	0.00854	0.00726	1.90	0.0178	0.00292	0.00152
21	0.00752	0.00320	0.00418	0.00648	0.00375	0.00273	0.00912	0.00742	1.92	0.0195	0.00367	0.00179
26	—	0.00320	—	0.00668	0.00403	0.00265	0.00824	0.00648	1.91	0.0189	0.00402	0.00164
27	0.00700	0.00372	0.00312	0.00754	0.00437	0.00317	0.00886	0.00689	1.93	0.0183	0.00440	0.00208
30	0.00688	0.00384	0.00246	0.00820	0.00498	0.00322	0.00880	0.00656	1.86	0.0189	0.00472	0.00198
33	—	0.00356	—	0.00782	0.00504	0.00278	0.00806	0.00591	(1.77)	0.0190	0.00492	0.00152
39	—	0.00380	—	0.00848	0.00560	0.00288	0.00794	0.00558	(1.67)	0.0181	0.00550	0.00148
41	0.00634	0.00438	0.00102	0.00964	0.00601	0.00363	0.00853	0.00584	(1.78)	(0.0172)	0.00615	0.00213
52	—	0.00410	—	0.00940	0.00640	0.00300	0.00779	0.00512	(1.45)	(0.0158)	0.00632	0.00140
							Mittel.....		1.99	0.0190		0.00150
									<i>k</i> = 105			

1 Parallelversuch.

Tabelle 14.

$\text{MoO}_3 = 2.10-7$. $[\text{H}^+]_m = 140.10-5$. $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.00236$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01072$. $\text{CH}_3\text{COOH} = 1.35$. $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0.01072	—	0.00236	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0.01052	0.00020	0.00160	0.00076	0.00064	0.00012	0.01062	0.00198	(0.95)	0.010	0.00055	+0.00004
10	0.01032	0.00040	0.00120	0.00116	0.00087	0.00029	0.01052	0.00178	1.55	0.0083	0.00087	-0.00007
17	0.01008	0.00064	0.00065	0.00171	0.00121	0.00049	0.01040	0.00150	1.84	(0.0069)	0.00146	(-0.00019)
29	0.00986	0.00086	0.00023	0.00213	0.00145	0.00068	0.01029	0.00129	1.77	(0.0049)	0.00172	(-0.00032)
Mittel.....										1.72	0.0091 ¹⁾	-0.00001
										$k = 189$		

¹⁾ Infolge des niedrigen H_2O_2 -Gehaltes sind hier die Bestimmungsfehler und daher die Schwankungen größer, als dies sonst wohl der Fall ist.

Tabelle 15.

$\text{MoO}_3 = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$. $[\text{H}]_m = 140 \cdot 10^{-6}$. $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 0 \cdot 1220$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 0 \cdot 1036$. $\text{CH}_3\text{COOH} = 1 \cdot 35$. $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01036	—	0·01220	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0·01000	0·00036	0·01154	0·00066	0·00034	0·00032	0·01018	0·01187	(1·33)	(0·0167)	0·00047	-0·00024
5	0·00908	0·00128	0·00834	0·00386	0·00295	0·00091	0·00972	0·01027	1·81	0·0605	0·00298	-0·00017
8	0·00860	0·00176	0·00636	0·00584	0·00467	0·00117	0·00948	0·00928	1·66	0·0617	0·00463	-0·00000
12	0·00800	0·00236	0·00372	0·00848	0·00700	0·00148	0·00918	0·00796	1·69	0·0635	0·00694	+0·00027
15	0·00762	0·00274	0·00236	0·00984	0·00812	0·00172	0·00899	0·00728	1·75	0·0603	0·00815	+0·00032
20	0·00724	0·00312	0·00080	0·01140	0·00935	0·00205	0·00880	0·00650	1·80	(0·0530)	0·00966	+0·00029
24	0·00720	0·00316	0·00040	0·01180	0·00985	0·00195	0·00878	0·00630	(1·46)	(0·0467)	0·01005	(+0·00051)
Mittel.....										1·74	0·0615	+0·00008
										$k = 28 \cdot 3$		

Die Resultate der vorstehenden Versuche finden sich in nachfolgender Zusammenstellung (Tabelle 16) und in Fig. 1 vereinigt.

Tabelle 16.

$[H]_m$	$[MoO_3]$	k_y	$o/y = \frac{k_y}{[MoO_3]}$	$o/y - 1 \cdot 5 \cdot 10^3$	$\frac{o/y - 1 \cdot 5 \cdot 10^3}{[H]_m}$	$\frac{o/y}{[H]_m}$
0.0	---	---	1.5.10 ³	---	---	---
9.9.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁶	0.0200	5.0. "	3.5.10 ³	3.54.10 ⁷	5.05.10 ⁷
21.9. "	4.10 ⁻⁶	0.0405	10.1. "	8.6. "	3.93. "	4.62. "
32.1. "	2.10 ⁻⁶	0.0239	11.9. "	10.4. "	3.25. "	3.62. "
46.5. "	1.33.10 ⁻⁶	0.0180	13.5. "	12.0. "	(2.59). "	(2.91). "
59. "	9.10 ⁻⁷	0.0224	25.0. "	23.5. "	3.98. "	4.24. "
69.5. "	1.10 ⁻⁶	0.0248	24.8. "	23.3. "	3.36. "	3.57. "
74. "	3.10 ⁻⁷	0.0083	27.7. "	26.2. "	3.54. "	3.75. "
77.5. "	6.10 ⁻⁷	0.0176	29.3. "	27.8. "	3.59. "	3.78. "
81.5. "	1.2.10 ⁻⁶	0.0381	31.8. "	30.3. "	3.72. "	3.91. "
83. "	1.8.10 ⁻⁶	0.0554	30.8. "	29.3. "	3.53. "	3.71. "
98. "	6.66.10 ⁻⁷	0.0247	37.1. "	35.6. "	3.63. "	3.79. "
117. "	1.10 ⁻⁶	0.0420	42.0. "	40.5. "	3.46. "	3.59. "
131. "	4.10 ⁻⁷	0.0190	47.5. "	46.0. "	3.51. "	3.63. "
140. "	2.10 ⁻⁷	0.0091	45.5. "	44.0. "	3.14. "	3.25. "
140. "	1.2.10 ⁻⁶	0.0615	51.2. "	49.7. "	3.55. "	3.66. "
					Mittel.....	3.5.10 ⁷

Aus der tabellarischen wie aus der graphischen Zusammenstellung geht mit Deutlichkeit hervor, daß die katalytische Beschleunigung, die die Sulfatreaktion durch H⁺-Ionen erfährt, der H⁺-Ionen-Konzentration proportional ist; der Proportionalitätsfaktor ist $3 \cdot 5 \cdot 10^7$ (25° C.). Dieser außerordentlich große numerische Betrag des Beschleunigungskoeffizienten,

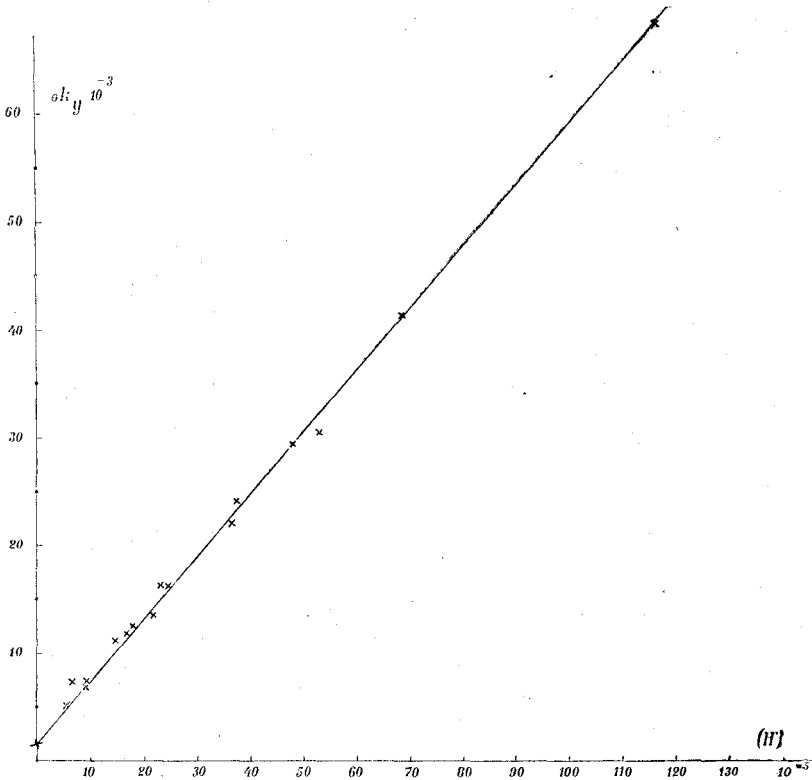


Fig. 1.

der den Geschwindigkeitskoeffizienten um das $\frac{3 \cdot 5 \cdot 10^7}{1 \cdot 5 \cdot 10^3} = 23.000$ fache übertrifft, ist für die Wirksamkeit der H⁺-Ionen besonders charakteristisch. Denn da die Geschwindigkeit der durch Molybdänsäure abgelenkten, unkatalysierten H₂O₂-Na₂S₂O₃-Reaktion nur 0·04 Promille der durch [H⁺] = 1 katalysierten beträgt, so wird aus der Proportionalität zwischen H⁺-Konzentration und Beschleunigung schon bei sehr geringem H⁺-Ionengehalt praktisch Proportionalität zwischen

H-Konzentration und Geschwindigkeit. Die letzte Kolumne der Tabelle 16, in welcher das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit ${}_0k_y$ und $[H^+]$ angegeben ist, vermag dies gut zu veranschaulichen. Es liegt mit anderen Worten hier ein durchsichtiger Beleg¹ vor für die katalytische Wirksamkeit in den so häufigen Fällen, in denen dieselbe scheinbar im gesamten Konzentrationsbereich multiplikativ und nicht additiv zum Ausdruck kommt; in unserem Falle sind für die katalysierenden H-Ionen — im Gegensatz zu der katalysierenden Molybdänsäure — die Grenzen dieses Bereiches (etwa bis $[H^+] = 4 \cdot 10^{-4}$) experimentell noch sehr wohl feststellbar; für höhere, wenn auch immer noch sehr kleine H-Ionen-Konzentrationen wäre man aber leicht geneigt, die Sulfatbildung wie an Molybdänsäure so auch an H-Ion gebunden anzunehmen, indem eine Extrapolation der Geschwindigkeit auf $[H^+] = 0$ geradezu durch Null zu führen scheint; dies kommt graphisch durch die Lage der Geschwindigkeitsgeraden zum Ausdruck, die nahezu durch den Nullpunkt des Koordinatensystems hindurchgeht.

Die Geschwindigkeit der Sulfatbildung bei während des Reaktionsablaufes konstant gehaltener H-Konzentration lautet mithin vervollständigt (25°):

$$\frac{dy}{dt} = (1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 [H^+]) [MoO_3] \left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8} \right]$$

oder losgelöst von der sie begleitenden Tetrathionatreaktion

$$- \frac{d[H_2O_2]}{dt} = (1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 [H^+]) [MoO_3] [Na_2S_2O_3].$$

C. Autokatalyse.

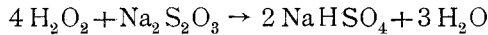
Der stark beschleunigende Einfluß der H-Ionen ermöglicht, bei unveränderter MoO_3 -Konzentration die Aufteilung der Reaktionsprodukte zwischen Tetrathionat und Sulfat willkürlich zu beeinflussen und beliebig weitgehend zugunsten des letzteren zu verschieben, so daß dann unter geeigneten Verhältnissen die Sulfatreaktion praktisch völlig überwiegt und

¹ Vgl. auch E. Abel, l. c., p. 54.

die Tetrathionatbildung aus H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vernachlässigt werden kann. Wird unter diesen Umständen von der Konstanzhaltung der H^+ -Ionen abgesehen, so vollzieht sich die Sulfatbildung positiv autokatalytisch nach der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{dy}{dt} = \left\{ 1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \left[[\text{H}^+]_0 + \frac{y}{4} \right] \right\} [\text{MoO}_3] \left[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - \frac{y}{8} \right],$$

wenn $[\text{H}]_0$ die Anfangskonzentration an H^+ -Ionen bedeutet und die durch die Reaktion gebildete Säure als vollkommen dissoziiert angesehen werden darf. Da nun aber diese letztere Voraussetzung bei Bisulfat, das sich gemäß der Bruttogleichung



bildet, nicht erfüllt ist, andererseits sein Dissoziationsgrad in der Reaktionslösung einer durchsichtigen Berechnung nicht wohl zugänglich ist, so empfiehlt es sich, auch die veränderliche H^+ -Konzentration bei Zusatz von CH_3COOH und CH_3COONa durch den Dissoziationszustand dieses Gemisches zu definieren. Dann lautet die Geschwindigkeitsgleichung, bei ausschließlicher Bildung von Sulfat,

$$\frac{dy}{dt} = \left\{ 1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot k \frac{(\text{CH}_3\text{COOH}) + \frac{y}{4}}{\alpha \left[(\text{CH}_3\text{COO Na}) - \frac{y}{4} \right]} \right\} \cdot [\text{MoO}_3] \left[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - \frac{y}{8} \right],$$

wenn wieder die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen bedeuten, α der Dissoziationsgrad des Acetats und k die Dissoziationskonstante der Essigsäure ($1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$) ist. Die Integration dieser Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen $t = 0$, $y = 0$ gibt

$$t = \frac{2 \cdot 3}{(\kappa - \kappa') (p - 8 (\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3))} \cdot \left[(p - 4 (\text{CH}_3 \text{COONa})) \log \frac{p}{p-y} - (8 (\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3) - 4 (\text{CH}_2 \text{COONa})) \log \frac{8 (\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3)}{8 (\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3) - y} \right],$$

wo

$$\kappa = \frac{1}{8} [\text{MoO}_3] \cdot 1 \cdot 5 \cdot 10^3 = 187 [\text{MoO}_3]$$

$$\kappa' = \frac{1}{8} [\text{MoO}_3] \cdot 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5} = 78 \cdot 7 [\text{MoO}_3],$$

mithin

$$\kappa - \kappa' = 108 \cdot 3 [\text{MoO}_3],$$

und

$$p = \frac{4 \kappa (\text{CH}_3 \text{COONa}) + 4 \kappa' (\text{CH}_3 \text{COOH})}{\kappa - \kappa'} = \frac{748 (\text{CH}_3 \text{COONa}) + 314 \cdot 8 (\text{CH}_3 \text{COOH})}{108 \cdot 3} = 6 \cdot 9 (\text{CH}_3 \text{COONa}) + 2 \cdot 9 (\text{CH}_3 \text{COOH}).$$

Hierbei ist, wie dies im folgenden mit großer Annäherung erfüllt ist, Natriumacetat als vollkommen dissoziiert angenommen.

Das Gebiet, innerhalb dessen diese Gleichung geprüft werden kann, ist nicht sehr groß und mußte erst durch Vorversuche abgesteckt werden, denn sie erfordert Versuchsbedingungen, die einerseits die Tetrathionatreaktion auf ein zu vernachlässigendes Maß zurückdrängen, andererseits die Sulfatreaktion noch mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen lassen. Bei den hier mitgeteilten Versuchen (Tab. 17 bis 21) sind diese Bedingungen erfüllt; sie beziehen sich auf die Oxydation von 0·00495 n. $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ durch 0·02004 n. $\text{H}_2 \text{O}_2$ bei Gegenwart von $2 \cdot 10^{-4}$ MoO_3 und 0·001 n. $\text{CH}_3 \text{COOH}$; der Natriumacetatzusatz wurde, wie aus dem Kopf der Tabellen ersichtlich, variiert. Unter diesen Umständen tritt die Tetrathionatreaktion weitgehend zurück und kommt nach Ablauf von 1 bis 2 Minuten nach

Tabelle 17.

$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0.007.$$

l	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O_2	$x + \frac{y}{8}$	$x + y$	y	x	CH_3COOH $0.001 + \left(\frac{y-x}{4}\right)$	CH_3COONa $0.007 - \left(\frac{y-x}{4}\right)$	$[\text{H}^+]$	$t_{\text{ber.}}$
0	0.00438	0.01798	—	—	—	—	0.001	0.007	$0.26 \cdot 10^{-5}$	—
3	0.00384	0.01368	0.00054	0.00430	0.00430	0.0000	0.00208	0.00592	0.64. "	3' 08"
8	0.00310	0.00784	0.00128	0.01014	0.01010	0.00004	0.00348	0.00452	1.38. "	7' 45"
12	0.00242	0.00264	0.00196	0.01534	0.01530	0.00004	0.00478	0.00322	2.7. "	11' 57"
17	0.00204	0.00024	0.00234	0.01774	0.01760	0.00014	0.00526	0.00274	3.5. "	—

Tabelle 18.

 $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.006.$

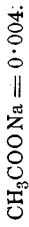
t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O_2	$x + \frac{y}{8}$	$x + y$	y	x	CH_3COOH $0.0011 + \left(\frac{y-x}{4}\right)$	CH_3COONa $0.0059 - \left(\frac{y-x}{4}\right)$	[H]	$t_{\text{ber.}}$
0	0.00452	0.01826	—	—	—	—	0.0011	0.0059	$0.34 \cdot 10^{-5}$	—
3	0.00390	0.01428	0.00062	0.00398	0.00385	0.00013	0.00193	0.00507	0.69. "	2' 49"
6	0.00332	0.01008	0.00120	0.00818	0.00798	0.00020	0.00290	0.00410	1.28. "	5' 53"
10	0.00263	0.00460	0.00189	0.01366	0.01346	0.00020	0.00427	0.00273	2.82. "	9' 54"
15	0.00206	0.00016	0.00246	0.01810	0.01790	0.00020	0.00538	0.00162	6.97. "	—

Tabelle 19.

$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0.005.$$

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O_2	$x + \frac{y}{8}$	$x + y$	y	x	CH_3COOH $0.0007 + \left(\frac{y}{4} - x\right)$	CH_3COONa $0.0053 - \left(\frac{y}{4} - x\right)$	$[\text{H}^+]$	$t_{\text{ber.}}$
0	0.00462	0.01860	—	—	—	—	0.0007	0.0053	$0.24 \cdot 10^{-5}$	—
1	0.00444	0.01842	0.00018	0.00118	0.00114	0.00004	0.00098	0.00502	0.35. "	50"
3	0.00409	0.01552	0.00053	0.00408	0.00405	0.00003	0.00171	0.00429	0.7. "	2' 52"
4	0.00390	0.01386	0.00072	0.00574	0.00575	0.0000	0.00214	0.00386	1.0. "	4' 04"
6	0.00351	0.01082	0.00111	0.00878	0.00877	0.00001	0.00288	0.00311	1.72. "	6' 09"
7	0.00326	0.00896	0.00136	0.01064	0.01057	0.00007	0.00334	0.00266	2.25. "	7' 28"
10	0.00265	0.00364	0.00197	0.01596	0.01600	0.0000	0.00470	0.00130	6.5. "	10' 42"
10*	0.00260	0.00324	0.00202	0.01636	0.01637	0.0000.	0.00479	0.00121	7.1. "	—
15	0.00217	0.00020	0.00245	0.01940	0.01937	0.00003	0.00554	0.00046	21.6. "	—

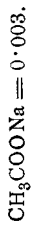
Tabelle 20.



t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O_2	$x + \frac{y}{8}$	$x + y$	x	CH_3COOH $0.0009 + \left(\frac{y}{4} - x\right)$	CH_3COONa $0.0041 - \left(\frac{y}{4} - x\right)$	$[\text{H}^+]$	$t_{\text{ber.}}$
0	0.00432	0.01842	—	—	—	0.0009	0.0041	$0.4 \cdot 10^{-5}$	—
3	0.00373	0.01308	0.00059	0.00534	0.0000	0.00225	0.00275	1.48. "	3'45"
6	0.00301	0.00876	0.00181	0.01166	0.0000	0.00384	0.00116	6. "	7'36"1
11	0.00226	0.00000	0.00206	0.01842	0.0000	0.00500	0.0000	ca. 80. "	—

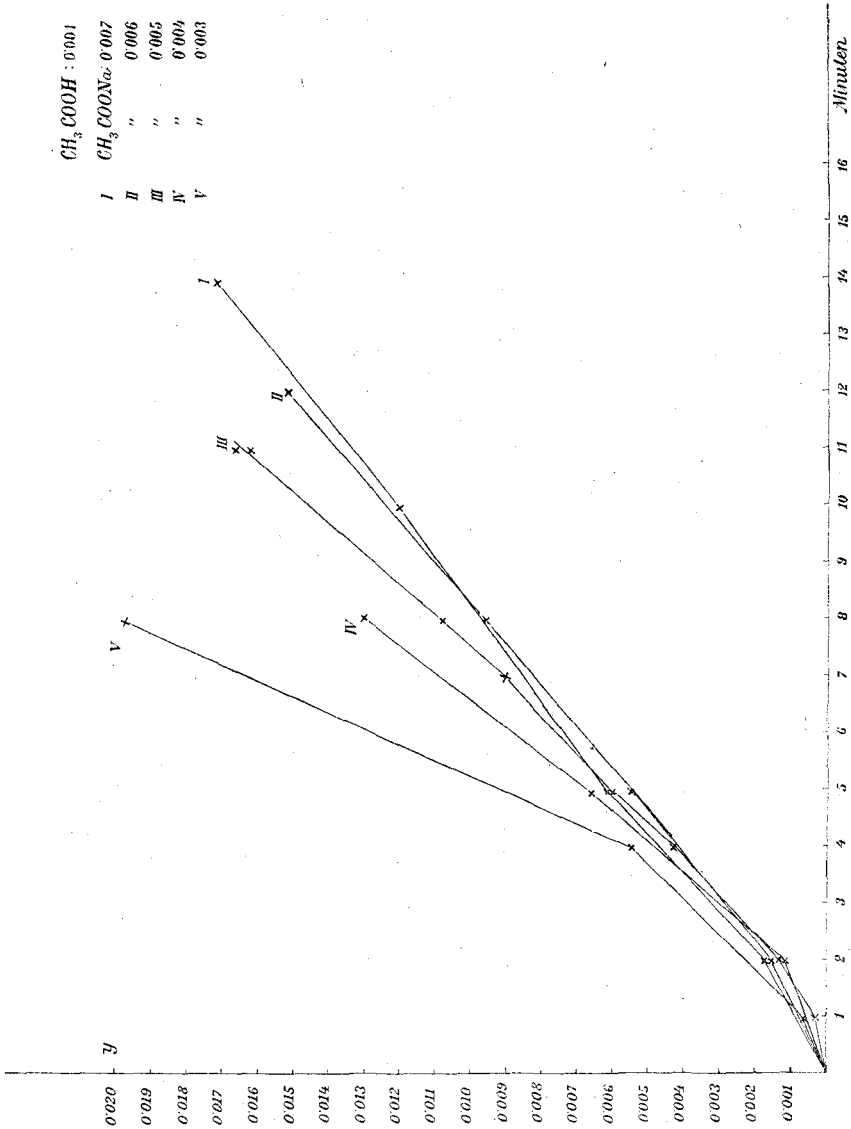
1 Die minder gute Übereinstimmung ist in diesem Falle offenbar bedingt durch die fast sprunghafte Änderung der H-Ionen-Konzentration in nächster Nähe dieses Zeitmomentes.

Tabelle 21.



t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O_2	$x + \frac{y}{8}$	$x + y$	y	x	CH_3COOH $0.00085 + \left(\frac{y}{4} - x\right)$	CH_3COONa $0.00315 - \left(\frac{y}{4} - x\right)$	$[\text{H}^+]$	$t_{\text{bet.}}$
0	0.00460	0.01915	—	—	—	—	0.00085	0.00315	$0.48 \cdot 10^{-5}$	—
3	0.00390	0.01422	0.00070	0.00493	0.00484	0.00009	0.00197	0.00203	1.75. "	3'00''
7	0.00236	0.0000	0.00224	0.01915	0.01930	0.0000	0.00400	0.0000	ca. 180 . "	—
							+ 0.00167 NaHSO ₄			

Reaktionsbeginn relativ zur Sulfatreaktion überhaupt kaum mehr in Betracht, so daß dann so gut wie reine Sulfatbildung



vorliegt. Aus diesem Grunde und um sich von etwaigen anfänglichen Störungen unabhängig zu stellen, geschah die Verfolgung und Berechnung der Versuche von einem eine Minute,

beziehungsweise zwei Minuten nach Ingangsetzung der Reaktion gelegenen Zeitpunkte an; unter $t_{\text{ber.}}$ finden sich in den vorstehenden Tabellen die aus den gefundenen y nach Gleichung p. 843 berechneten Zeiten t , die mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen. Graphisch ist der zeitliche Reaktionsverlauf in Fig. 2 wiedergegeben, und zwar gezählt vom tatsächlichen Reaktionsbeginn; der Tatbestand der positiven Autokatalyse ist bei dieser Darstellung schon qualitativ aus dem deutlich konvexen Verlauf der Kurven ersichtlich;¹ wie zu erwarten, verlaufen diese, entsprechend der Geschwindigkeitsgleichung, um so steiler, je geringer unter sonst gleichen Verhältnissen die Konzentration von Natriumacetat ist.

Die vorstehend gekennzeichnete autokatalytische Sulfatbildung wird nun aber durch die sie begleitende Tetrathionatbildung gehemmt; in diesem, streng genommen, allein vorkommenden Falle lauten bei Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat die die Kinetik der Gesamtreaktion bestimmenden simultanen Differentialgleichungen in ihrer Abhängigkeit von allen die Geschwindigkeit beeinflussenden Faktoren

$$\frac{dx}{dt} = 1.53 [(H_2O_2) - x - y] \left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8} \right]$$

$$\frac{dy}{dt} = \left\{ 1.5 \cdot 10^3 + 6 \cdot 3 \cdot 10^2 \cdot \frac{(CH_3COOH) + \frac{y}{4} - x}{\alpha \left[(CH_3COONa) - \frac{y}{4} + x \right]} \right\} \cdot [MoO_3] \left[(Na_2S_2O_3) - x - \frac{y}{8} \right],$$

also die das gegenseitige Ausmaß von Sulfat und Tetrathionat festsetzende Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\left\{ 1.5 \cdot 10^3 + 6 \cdot 3 \cdot 10^2 \cdot \frac{(CH_3COOH) + \frac{y}{4} - x}{\alpha \left[(CH_3COONa) - \frac{y}{4} + x \right]} \right\} [MoO_3]}{1.53 [(H_2O_2) - x - y]},$$

¹ Der Wendepunkt der Kurven tritt aus naheliegenden Gründen hier nicht hervor.

* $6 \cdot 3 \cdot 10^2 = 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$.

und man erkennt, daß infolge der Tetrathionatbildung die Sulfatbildung im Vergleich zu dem p. 842 erörterten Geschwindigkeitsgesetze verzögert beschleunigt verlaufen wird. Diese Verzögerung der autokatalytischen Wirksamkeit der H⁺-Ionen kann schließlich so weit gehen, daß die Autokatalyse geradezu einen Zeichenwechsel erfährt und die positive Autokatalyse zur negativen wird; dies wird der Fall sein, wenn $\left(\frac{y}{4} - x\right)$ während des Reaktionsverlaufes abnimmt.¹

Die nachfolgenden Versuche Tabelle 22 und 23,² Fig. 3, geben zu den beiden letztbesprochenen Fällen je ein Beispiel. Aus der konvexen Krümmung der Kurve ad Tabelle 22 ist die positiv autokatalytische Funktion der H⁺-Ionen noch deutlich bemerkbar; ein anderer Ausdruck hierfür ist, daß die aus den experimentellen Zahlen errechnete, bei Konstanz der H⁺-Ionen gültige Konstante $k_y = \frac{1}{t} \frac{y}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m}$ sich hier durchaus nicht konstant erweist, sondern einen ausgesprochenen Gang zeigt, der dem durch die Berechnungsart allenfalls veranlaßten Gange³ gerade entgegengesetzt ist. Versuch Tabelle 23 unterscheidet sich von dem vorhergehenden Versuche nur durch die geringere MoO₃-Konzentration; die diesbezügliche Kurve zeigt, wie zu erwarten, keine Besonderheiten.

In der Mitte zwischen dem autokatalytisch beschleunigten und autokatalytisch verzögerten Reaktionsverläufe steht der in der vorangegangenen Mitteilung behufs Erforschung der Reaktionskinetik zunächst angestrebte spezielle Fall der (praktischen) Konstanz der H⁺-Ionen. Eine theoretische Konstanz ist, wie man aus der Form der Beziehungen leicht übersieht, nicht zu erzielen; wohl aber ist die Möglichkeit gegeben, den Versuch so einzurichten, daß nach beendeter Reaktion die H⁺-Ionen-Konzentration auch theoretisch dieselbe als zu Anfang ist, so daß sich für $t = \infty$ der Säureverbrauch und der Säuregewinn gerade kompensieren, also $\frac{y}{4} - \bar{x} = 0$. Dann geht

¹ Für den Reaktionsbeginn ist dies nur dann möglich, wenn $\frac{y}{4} - x < 0$.

² Vgl. bezüglich ihrer Ausführung Anmerkung 1, p. 862.

³ Vgl. Katalytische Studien, III, I. c., p. 1436.

Tabelle 22.
 $H_2O_2 = 0.01090$. $Na_2S_2O_3 = 0.1085$. $CH_3COOH = 0.020$. $CH_3COONa = 0.002$.
 $MoO_3 = 5.10^{-6}$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	k_x	k_y
0	0.01085	—	0.01090	—	—	—	—	—
3	0.01007	0.00078	0.00802	0.00288	0.00240	0.00048	1.62	0.0765
5	0.00957	0.00128	0.00577	0.00513	0.00440	0.00073	1.72	0.0862
7	0.00915	0.00170	0.00347	0.00743	0.00654	0.00089	1.77	0.0935
9	0.00875	0.00210	0.00090	0.01000	0.00903	0.00097	1.87	0.1025
11	0.00862	0.00223	0.00020	0.01070	0.00968	0.00102	1.72	(0.0903)
13	0.00852	0.00233	0.00000	0.01090	0.00980	0.00110	—	—

Tabelle 23.
 $MoO_3 = 1.5.10^{-6}$.

t	$Na_2S_2O_3$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	k_x	k_y
0	0.01085	—	0.01090	—	—	—	—	—
5	0.00997	0.00088	0.00920	0.00170	0.00094	0.00076	1.45	0.0181
7	0.00970	0.00115	0.00867	0.00223	0.00123	0.00100	1.42	0.0171
11	0.00910	0.00175	0.00760	0.00330	0.00177	0.00153	1.51	0.0161

die H⁺-Ionen-Konzentration notwendig durch ein (im allgemeinen ziemlich flaches) Maximum oder Minimum, und man wird so ersichtlicherweise der praktischen Konstanz der H⁺-Ionen am

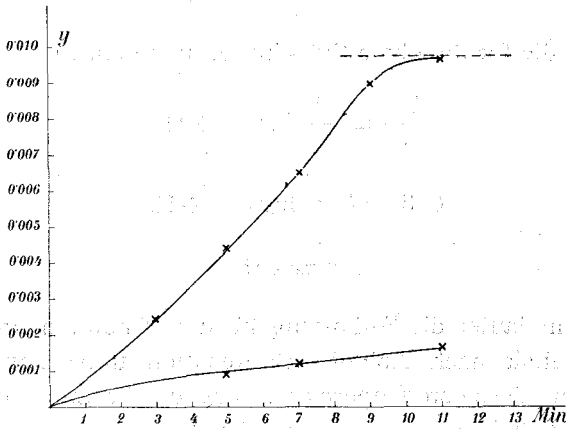


Fig. 3.

nächsten kommen. Die Bedingung hierfür erhält man für den Fall, daß die Reaktion mit völligem Verbrauch an H_2O_2 (der Anfangskonzentration a) endet, durch Einsetzen von

$$\bar{x} + \bar{y} = a$$

$$\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x} = 0,$$

also

$$\bar{y} = \frac{4}{5}a$$

$$\bar{x} = \frac{1}{5}a$$

in die zwischen x und y bestehende Beziehung, wie sie durch Integration der $\frac{dy}{dx}$ bestimmenden Differentialgleichung (p. 850) resultiert. An deren Stelle läßt sich, was hier bei Überschuß von Essigsäure und Natriumacetat offenbar mit ganz besonders

großer Annäherung statthaft ist, die einfachere, wenn auch nicht völlig exakte Beziehung (p. 823)

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

benutzen, die für die obige Substitution übergeht in

$$\frac{4a}{5} = \frac{1}{k} \ln(ak+1)$$

oder

$$0.35 ak = \log(ak+1),$$

woraus

$$ak = 0.5$$

folgt. Somit lautet die Bedingung für unveränderten H-Ionen-(Säure-)Gehalt nach Ablauf der Reaktion unter Verbrauch sämtlichen Wasserstoffsuperoxyds, daß das Produkt aus dem Geschwindigkeitsquotienten k und der Anfangskonzentration a des H_2O_2 0.5 beträgt; ist das Produkt größer als 0.5, so schließt die Säurebilanz mit einer Abnahme, ist es kleiner als 0.5, mit einer Zunahme.

In dem nachfolgenden Diagramm Fig. 4, in welchem als Abszissen $\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x}$, als Ordinaten ak eingetragen sind, findet sich diese Beziehung geprüft; dasselbe zeigt, daß die durch $ak = 0.5$ gezogene Parallele zur Abszissenachse die Versuche¹ in der Tat in zwei Gruppen trennt: in die im rechten unteren Felde enthaltenen mit positivem $\left(\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x}\right)$ (Säurezuwachs) und in die im linken oberen Felde enthaltenen mit negativem $\left(\frac{\bar{y}}{4} - \bar{x}\right)$ (Säureabnahme); in die beiden anderen Quadranten kommen — mit einigen wenigen, an der Grenze

¹ Es sind sämtliche Versuche, auch aus der vorausgegangenen Arbeit, eingetragen, soweit sie auf der Zeichenfläche Platz finden und bis zum — praktischen — Verschwinden des Wasserstoffsuperoxyds verfolgt wurden. Der Aufbruch des in den meisten Fällen zur Zeit der letzten Bestimmung noch gefundenen kleinen Wasserstoffsuperoxydrestes ist für die endgültige Säurebilanz ohne Belang.

liegenden, durch Versuchsunregelmäßigkeiten bedingten Ausnahmen — keine Versuchsdaten zu liegen. Man wird also, soll der Säuregehalt nach Aufbrauch des Wasserstoffsperoxyds keine Veränderung erleiden, die Anfangsbedingungen — abgesehen von einem Überschusse an CH_3COOH und seines Salzes — zweckmäßig so wählen, daß

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{(1.5 \cdot 10^3 + 3.5 \cdot 10^7 [\text{H}^+]) [\text{MoO}_3]} = \frac{0.5}{k_x} = 0.33.$$

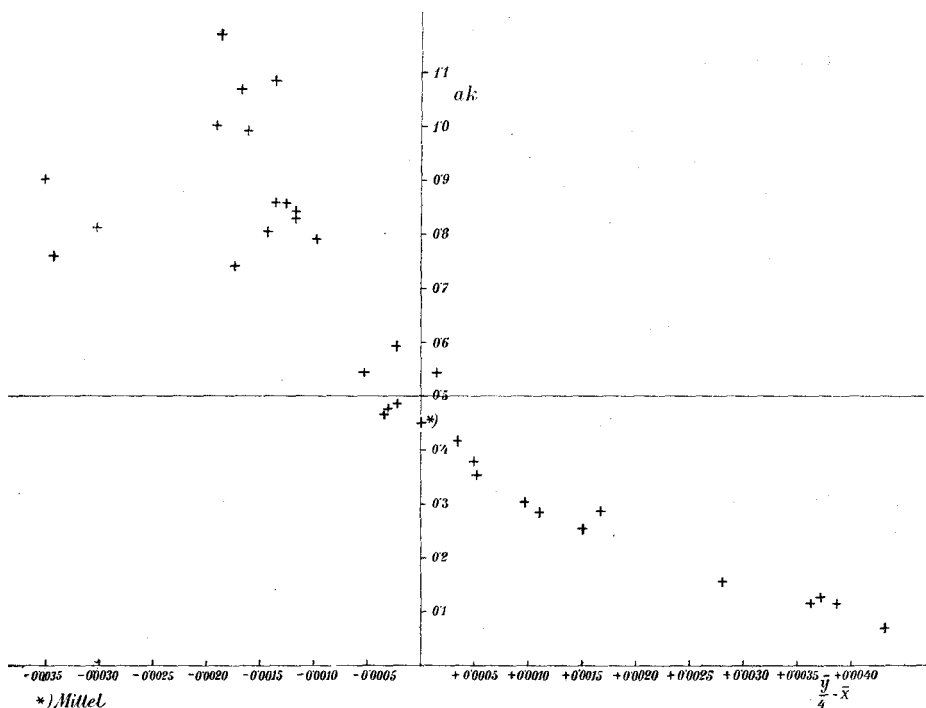


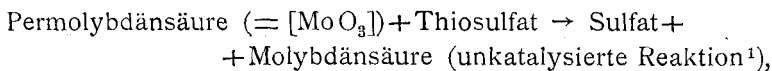
Fig. 4.

Bei vielen der mitgeteilten Versuche erwies sich diese Beziehung zur Schaffung geeigneter Versuchsverhältnisse als sehr nützlich.

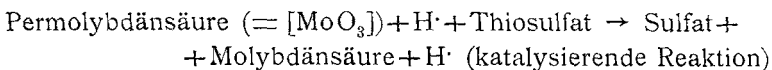
D. Mechanismus der H⁺-Ionen-Katalyse.

Die hier aufgezeigte H⁺-Ionen-Katalyse führt zu der Frage nach ihrem Mechanismus, sofern man nicht von vornherein

anzunehmen geneigt ist, daß es sich hier bloß um eine Gegenwirkung der H-Ionen handelt, die in einer ihrer Konzentration proportionalen Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante zum Ausdruck kommt. Anderenfalls wird man nach der formalen Gesetzmäßigkeit dieser Katalyse die Rolle der H-Ionen wohl in einer durch sie ermöglichten Schaffung eines zweiten Reaktionsweges zu suchen haben, der von H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ über MoO_3 zu Sulfat führt und der dem durch MoO_3 in die Richtung zu Sulfat abgelenkten, unkatalysierten Reaktionswege parallel geschaltet ist. Ähnlich wie auf letzterem Wege müßte auch die Geschwindigkeit der über H-Ionen führenden katalysierenden Reaktion unabhängig von der H_2O_2 - und proportional der MoO_3 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Konzentration, außerdem aber noch proportional der H-Ionen-Konzentration sein; diesen Bedingungen würde z. B. eine Reaktionsfolge entsprechen, bei welcher Wasserstoffsuperoxyd die Molybdänsäure außerordentlich schnell zu einer Persäure, diese ihrerseits Thiosulfat auf zwei sich gabelnden Wegen zu Sulfat zu oxydieren vermag, von denen der eine über die meßbar langsam verlaufende Stufe



der andere über die meßbar langsame Stufe

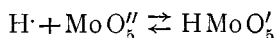


führt.

Indessen könnte neben dieser oder ähnlichen Annahmen der Mechanismus der Katalyse auch so gedeutet werden, daß die maßgebende, geschwindigkeitbestimmende Stufe der katalysierenden Reaktion zwischen Thiosulfat und einer Molekül-gattung spielt, deren Konzentration der MoO_3 - und der H-Konzentration proportional ist. Diese Molekül-gattung könnte die erste Dissoziationsstufe der aus H_2O_2 und MoO_3 unendlich schnell entstehenden Permolybdänsäure sein, der unpräjudizierlich die Zusammensetzung H_2MoO_5 gegeben sei, sofern wir der letzteren den Charakter einer starken zweibasischen Säure zuschreiben; die Konzentration ihrer ersten Dissoziationsstufe

¹ Vgl. Katalytische Studien, III, p. 1470.

ergibt sich hiernach gemäß dem elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichte



nach dem Massenwirkungsgesetze zu

$$[\text{HMoO}_5'] = \text{prop} [\text{MoO}_5''] [\text{H}] \doteq \text{prop} [\text{MoO}_3] [\text{H}].$$

Demzufolge hätten wir die geschwindigkeitbestimmenden Parallelreaktionen

$$\frac{dy_1}{dt} = 1 \cdot 5 \cdot 10^3 [\text{MoO}_5''] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 1 \cdot 5 \cdot 1^3 [\text{MoO}_3] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_2}{dt} &= \text{prop} [\text{HMoO}_5'] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \\ &= \text{prop} [\text{MoO}_5''] [\text{H}] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \\ &= 3 \cdot 5 \cdot 10^7 [\text{MoO}_3] [\text{H}] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3], \end{aligned}$$

deren Superposition zu der Geschwindigkeitsgleichung der abgelenkten, katalysierten Reaktion

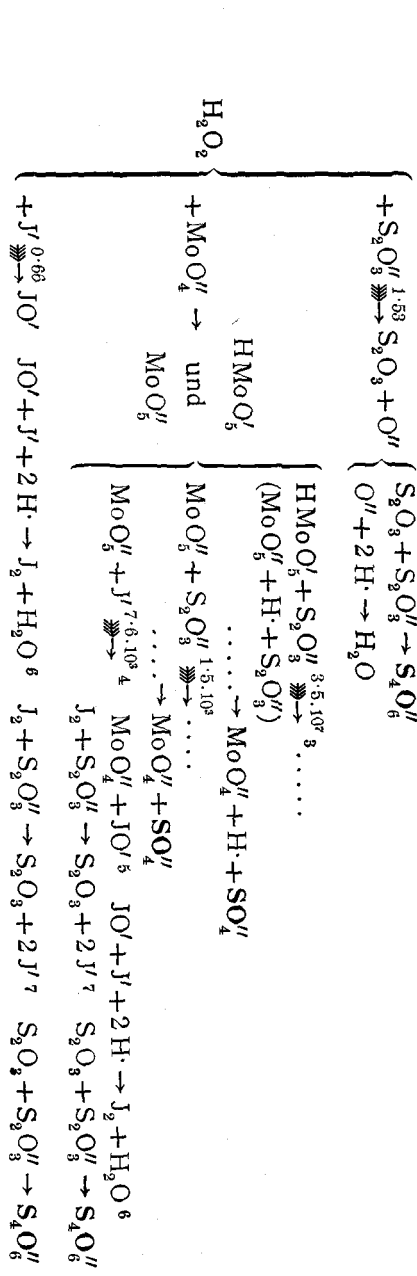
$$\frac{dy_1 + dy_2}{dt} = \frac{dy}{dt} = (1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 [\text{H}]) [\text{MoO}_3] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$$

führt. Daß nicht auch die undissoziierte Säure H_2MoO_5 neben ihren beiden Dissoziationsstufen katalytisch wirkt und so einen dritten Reaktionsweg schafft, ist vielleicht ihrer noch um vieles kleineren Konzentration und ihrem elektrisch neutralen Charakter zuzuschreiben.

Ziemlich kompliziert, aber durch den Einblick in die Wirkungsweise der Molybdänsäure dennoch recht durchsichtig wird der Reaktionsmechanismus bei gleichzeitiger Gegenwart von Molybdänsäure und Jodionen in einer (sauren) H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ haltigen Lösung. Wie ich schon an anderer Stelle¹ erwähnt habe, kommt bei Anwesenheit von Jodionen die reaktionsablenkende Funktion der Molybdänsäure nur in vermindertem Ausmaße zum Ausdruck, da bei Gegenwart der ersteren auch die Tetrathionatreaktion — auf dem Wege der durch MoO_3 beschleunigten Jodentbindung aus Wasserstoff-

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie, 18 (1912), 705.

superoxyd und Jodion¹ — durch MoO₃ katalysiert wird. Jodionen lenken also gewissermaßen die durch MoO₃ in die Richtung zu Sulfat abgelenkte H₂O₂-Na₂S₂O₃-Reaktion wieder in die ursprüngliche Richtung gegen Tetrathionat zurück. Das nachfolgende Schema² mag den Mechanismus dieser katalytischen Vorgänge verdeutlichen:



1 J. Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie, 37 (1901), 257.
 2 Die Beschleunigung der H₂O₂-J'-Reaktion und der H₂O₂-S₂O₃''-Reaktion durch H-Ionen ist hierin nicht berücksichtigt.
 3 Bezogen auf [H] = 1, [MoO₅''] = 1.
 4 Berechnet aus den Zahlen Brode's, l. c.
 5 Wahrscheinlicher Mechanismus in Analogie zu der H₂O₂-J'-Reaktion und gemäß der gleichen — bimolekularen — Reaktionskinetik.
 6 Verläuft wohl selbst wieder in Stufen: JO' + J' → J₂ + O'', O'' + 2H· → H₂O.
 7 Vermutungsweise; vgl. E. Abel, Sitzungsber. der Wiener Akad., math.-nat. Kl., 116, Abt. IIb, Juli 1907, p. 56.

Die gefiederten Pfeile bezeichnen die langsamen, geschwindigkeitbestimmenden Teilreaktionen, die über den Pfeilen befindlichen Zahlenangaben ihre Geschwindigkeiten (25°C .), sofern die Zeit in Minuten, die Konzentration der Molybdänsäure in Molen MoO_3 und die Konzentrationen der übrigen Komponenten in Äquivalenten pro Liter angegeben sind.

E. Schlußbemerkung.

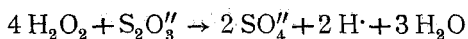
Die in dieser Untersuchung behandelte H-Ionen-Katalyse der Sulfatbildung aus H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei Gegenwart von MoO_3 macht die reaktionsablenkende Wirksamkeit dieses Zusatzes noch um vieles empfindlicher, als es die vorausgehende Abhandlung erkennen ließ. Durch Vergleichsversuche läßt sich Mo auf diese Weise an der Hand des Reaktionsproduktes (des gebildeten Sulfats) noch in Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-9} ($10^{-8}\%$ Mo) nachweisen und eine noch größere Empfindlichkeit wird nur durch die störenden Nebenreaktionen verhindert, die bekanntlich Säure in größerer Konzentration in Gegenwart von Thiosulfat hervorruft. Auf der anderen Seite gibt der beschleunigende Einfluß der H-Ionen Mittel an die Hand, um Thiosulfat durch Wasserstoffsperoxyd mit sehr viel kleinerer MoO_3 -Konzentration quantitativ zu Sulfat zu oxydieren, als dies sonst möglich wäre. Dabei wird man zweckmäßigerweise die beiden Komponenten nicht im stöchiometrischen Verhältnisse (1:8) aufeinander einwirken lassen, denn wachsender H_2O_2 -Gehalt bevorzugt, wie an früherer Stelle gezeigt wurde, gerade die Tetrathionatbildung, sondern man wird die Oxydation durch portionenweisen Zusatz von H_2O_2 bewerkstelligen. Auch wird man trotz der autokatalytischen Wirkungsweise der H-Ionen die Oxydation nicht in analytisch neutraler Lösung, also unter Ausschluß zugesetzter Säure beginnen lassen, sondern womöglich für einen, wenn auch sehr geringfügigen, anfänglichen Säuregehalt Sorge tragen; anderenfalls könnte durch den noch wenig bekannten, aber jedenfalls schnellen Umsatz zwischen Wasserstoffsperoxyd und Thiosulfat in neutraler Lösung diese zu Anfang alkalisch werden, wodurch einerseits die autokatalytische Funktion der H-Ionen nicht unmittelbar in Wirksamkeit treten kann, die Sulfatbildung also auf Kosten eines anderweitigen

Verbrauches an Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd verzögert wird, andererseits diese selbst verschiedenlichen Komplikationen unterworfen sein kann.

F. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die durch MoO_3 aus der Richtung gegen Tetrathionat in die Richtung gegen Sulfat abgelenkte Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-Reaktion



wird durch H^+ -Ionen proportional ihrer Konzentration beschleunigt; der Beschleunigungskoeffizient ist $3 \cdot 5 \cdot 10^7$ (25°C .), sofern die Zeit in Minuten, die Konzentrationen in g -Formel-, beziehungsweise -Äquivalentgewichten $\left(\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2}\right)$, $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ und (MoO_3) ausgedrückt werden. Mithin ist die Geschwindigkeit der — reinen — Sulfatbildung in ihrer Abhängigkeit von sämtlichen sie beeinflussenden Faktoren gegeben durch die Differentialgleichung:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = (1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 [\text{H}^+]) [\text{MoO}_3] [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3].$$

2. Da die Sulfatreaktion selbst H^+ -Ionen liefert, so wird die katalytische Wirksamkeit der H^+ -Ionen zu einer autokatalytischen. Bei Gegenwart von CH_3COOH und CH_3COONa (zur Schaffung wohldefinierter H^+ -Ionen-Konzentrationen) lautet mithin die Geschwindigkeitsgleichung bei — praktischem — Aus-schluß der Tetrathionatbildung:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &= \frac{dy}{dt} = \\ &= \left\{ 1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot k \frac{(\text{CH}_3\text{COOH}) + \frac{y}{4}}{\alpha \left[(\text{CH}_3\text{COONa}) - \frac{y}{4} \right]} \right\} \\ &\quad [\text{MoO}_3] \left[(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - \frac{y}{8} \right], \end{aligned}$$

sofern die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen, α den Dissoziationsgrad des Acetats und k die Dissoziationskonstante der Essigsäure ($1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$) bedeuten. Die durch Integration dieser Differentialgleichung erhaltene Beziehung für die Kinetik der Sulfatbildung unter den angegebenen Versuchsbedingungen ließ sich an der Erfahrung befriedigend bestätigen.

3. Waltet die Sulfatbildung nicht so weitgehend vor, daß daneben die Tetrathionatbildung praktisch zurücktritt, so superponiert sich über die H⁺-Ionen liefernde Rolle der ersteren die H⁺-Ionen verbrauchende der letzteren, und der Effekt der begleitenden Tetrathionatreaktion ist eine Verzögerung der autokatalytischen Wirksamkeit der H⁺-Ionen, die sogar zu einem Zeichenwechsel der Autokatalyse, zu einer Umkehrung der positiven in negative Autokatalyse, führen kann.

4. Bezüglich des Mechanismus der H⁺-Ionenkatalyse wurden einzelne Möglichkeiten erörtert; insbesondere scheint es plausibel, daß die Katalyse durch eine Oxydationsreaktion zustande kommt, die zwischen dem ersten Dissoziationsprodukt (etwa HMoO_5') einer intermediär entstehenden und weitgehend dissoziierten Permolybdänsäure (etwa $\text{H}_2\text{MoO}_5 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{MoO}_5'' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HMoO}_5'$) und Thiosulfat vor sich geht und die der zeitlich maßgebenden, zwischen dem Permolybdänsäureanion (etwa MoO_5'') und Thiosulfat verlaufenden Stufe der unbeschleunigten Sulfatreaktion parallel ist.

G. Anhang.

Von E. Abel und G. Baum.

Durch die vorstehende Untersuchung ist der Beschleunigungskoeffizient der H⁺-Ionen zu $3 \cdot 5 \cdot 10^7$ (25°) festgelegt. Es erscheint mir indessen als wissenschaftliche Pflicht, im Anschlusse hieran eine in Gemeinschaft mit Herrn Baum durchgeführte Versuchsserie hier mitzuteilen, die unter Auffindung der durchaus gleichen Gesetzmäßigkeiten einen der Größenordnung nach (10^7) wohl übereinstimmenden, dem numerischen Werte nach aber etwas höheren Beschleunigungskoeffizienten ergab, ohne daß es gelang, über die Ursache dieser

zahlenmäßigen Diskrepanz einen sicheren Aufschluß zu erhalten. Es sei nur bemerkt, daß das nachstehende Zahlenmaterial aus einer in sich abgeschlossenen Versuchsreihe stammt, die zu einem sehr verschiedenen Zeitpunkte, an anderer Arbeitsstätte und mit durchaus anderen — wenn auch scheinbar reinsten — Reagenzien durchgeführt wurde, als dies bei allen übrigen Versuchen¹ der Fall war. Dies legt wohl die Vermutung nahe, daß ein in einer der Lösungskomponenten oder vielleicht auch in der Laboratoriumsatmosphäre enthaltener Katalysator mit im Spiele war, der die beschleunigende Wirksamkeit der H⁺-Ionen scheinbar vergrößerte.² Jedenfalls waren die Versuche, wie man unter anderem aus den (durch * bezeichneten) Parallelbestimmungen, sowie aus der Einordnung in alle sonstigen Gesetzmäßigkeiten ersieht, zur Zeit ihrer Durchführung gut reproduzierbar und gaben weder einen Anhaltspunkt noch Veranlassung zur Nachforschung nach irgendwelchen Besonderheiten. Erst als ich nach etwa Jahresfrist zum Studium der Autokatalyse überging, erkannte ich, daß ein nun nicht mehr auffindbarer Faktor die numerischen Werte seinerzeit etwas modifiziert haben mußte; es war das zahlenmäßige Resultat nicht mehr erhältlich, das aus dem nachfolgenden, der seinerzeitigen Untersuchung entstammenden Zahlenmaterial deutlich zum Ausdrucke kommt.

¹ Mit Ausnahme der beiden Versuche Tabelle Nr. 22 und 23, die obiger Versuchsreihe entstammen.

² Bei Ausschluß der H⁺-Ionen-Katalyse, also bei Herabdrückung der H⁺-Ionen-Konzentration zeigte die Sulfatbildung auch unter den oben geschilderten Arbeitsverhältnissen ein völlig normales Verhalten ($_{00}k_y = 1 \cdot 5 \cdot 10^3$).

Tabelle 24.

$\text{MoO}_3 = 5 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 5 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01157$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01072$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 06$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01072	—	0·01157	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00960	0·00112	0·00945	0·00212	0·00114	0·00098	0·01016	0·01051	(1·93)	0·0225	0·00113	—0·00070
7*	0·00945	0·00127	0·00897	0·00260	0·00152	0·00108	0·01008	0·01027	1·50	0·0216	0·00159	—0·00070
10	0·00890	0·00182	0·00757	0·00400	0·00249	0·00151	0·00981	0·00957	1·61	0·0254	0·00249	—0·00089
13*	0·00882	0·00190	0·00767	0·00390	0·00228	0·00162	0·00977	0·00862	1·45	(0·0180)	0·00246	—0·00105
15	0·00825	0·00247	0·00610	0·00547	0·00343	0·00204	0·00948	0·00883	1·63	0·0242	0·00351	—0·00119
20*	0·00795	0·00277	0·00467	0·00690	0·00472	0·00218	0·00933	0·00812	1·44	0·0253	0·00458	—0·00100
25	0·00742	0·00330	0·00282	0·00875	0·00623	0·00252	0·00907	0·00719	1·55	0·0275	0·00617	—0·00097
30*	0·00727	0·00345	0·00145	0·01012	0·00762	0·00250	0·00899	0·00651	1·43	0·0283	0·00775	—0·00060
38	0·00695	0·00377	0·00087	0·01070	0·00792	0·00278	0·00883	0·00622	(1·38)	0·0236	0·00790	—0·00080
45*	0·00700	0·00372	0·00040	0·01117	0·00851	0·00266	0·00886	0·00598	—	(0·0214)	0·00832	—0·00054
48	0·00690	0·00382	0·00027	0·01130	0·00855	0·00275	0·00881	0·00592	—	(0·0202)	0·00852	(—0·00061)
Mittel										1·51	0·0248	—0·00084
										$k = 60 \cdot 9$		

Tabelle 25.

$\text{MoO}_3 = 5 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}']_m = 7 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 00965$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01062$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 10$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 03$.

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	0·01062	—	0·00965	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01015	0·00047	0·00825	0·00140	0·00106	0·00034	0·01038	0·00895	(1·22)	0·0342	0·00106	—0·00008
5*	0·00980	0·00082	0·00735	0·00230	0·00169	0·00061	0·01021	0·00850	1·41	0·0331	0·00168	—0·00019
8	0·00940	0·00122	0·00597	0·00368	0·00282	0·00086	0·01001	0·00781	1·38	0·0352	0·00286	—0·00016
10*	0·00910	0·00152	0·00492	0·00473	0·00367	0·00106	0·00986	0·00728	1·48	0·0372	0·00364	—0·00014
13	0·00885	0·00177	0·00382	0·00583	0·00464	0·00119	0·00973	0·00673	1·40	0·0368	0·00468	—0·00003
15*	0·00862	0·00200	0·00307	0·00658	0·00522	0·00136	0·00962	0·00636	1·47	0·0362	0·00532	—0·00006
20	0·00832	0·00230	0·00102	0·00863	0·00722	0·00141	0·00947	0·00553	1·40	0·0382	0·00719	+0·00039
25*	0·00805	0·00257	0·00022	0·00943	0·00783	0·00160	0·00933	0·00493	1·39	0·0336	0·00798	+0·00036
Mittel.....										1·42	0·0357	0·0000
										$k = 39 \cdot 8$		

Tabelle 26.

$\text{MnO}_3 = 7 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 9 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 02482$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 50$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 12$

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	0·01095	—	0·02482	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	0·00975	0·00120	0·02262	0·00220	0·00114	0·00106	0·01035	0·02372	1·44 (0·0358)	—	0·00114	—0·00078	
7	0·00825	0·00270	0·01945	0·00537	0·00305	0·00232	0·00960	0·02213	1·57	0·0454	0·00270	—0·00156	
12	0·00687	0·00408	0·01617	0·00865	0·00522	0·00343	0·00896	0·02049	1·56	0·0486	0·00519	—0·00213	
17	0·00582	0·00513	0·01362	0·01120	0·00694	0·00426	0·00838	0·01922	1·57	0·0486	0·00690	—0·00253	
27	0·00437	0·00658	0·00970	0·01512	0·00975	0·00537	0·00766	0·01726	1·52	0·0471	0·00973	—0·00293	
41	0·00327	0·00768	0·00622	0·01860	0·01248	0·00618	0·00711	0·01552	(1·35)	(0·0430)	0·01249	—0·00294	
61	0·00235	0·00860	0·00260	0·02222	0·01560	0·00662	0·00665	0·01371	(1·21)	(0·0386)	0·01561	—0·00332	
81	0·00190	0·00905	0·00085	0·02397	0·01704	0·00693	0·00642	0·01283	(1·04)	(0·0328)	0·01730	—0·00267	
Mittel										1·53	0·0474	—	—0·00236
										$k = 32 \cdot 4$			

Table 27.

$\text{MoO}_3 = 7.10-6$, $[\text{H}]_m = 9.8.10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01240$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.50$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.12$.

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	0.01095	—	0.01240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	0.00970	0.00125	0.00905	0.00335	0.00240	0.00095	0.01032	0.01072	1.72	0.0465	0.00236	-0.00035	
9	0.00895	0.00200	0.00647	0.00593	0.00449	0.00144	0.00995	0.00943	1.70	0.0533	0.00443	-0.00032	
12	0.00835	0.00260	0.00452	0.00788	0.00604	0.00184	0.00965	0.00846	1.88	0.0522	0.00606.	-0.00033	
19	0.00775	0.00320	0.00160	0.01080	0.00868	0.00212	0.00935	0.00700	1.70	0.0488	0.00870	+0.00005	
27	0.00752	0.00343	0.00035	0.01205	0.00988	0.00217	0.00923	0.00637	(1.37)	(0.0396)	0.00990	+0.00030	
33	0.00750	0.00345	0.00020	0.01220	0.01000	0.00220	0.00922	0.00630	(1.15)	(0.0330)	0.01001	+0.00030	
Mittel.....										1.75	0.0502	—	-0.00006
										$k = 34.9$			

Tabelle 28.

$\text{MoO}_3 = 5 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 15 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01135$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01035$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 12$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01035	—	0·01135	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00975	0·00060	0·00942	0·00193	0·00152	0·00041	0·01005	0·01038	1·31	0·0505	0·00088	-0·00003
5*	0·00935	0·00100	0·00815	0·00320	0·00252	0·00068	0·00985	0·00975	1·42	0·0540	0·00241	-0·00005
8	0·00880	0·00155	0·00610	0·00525	0·00423	0·00102	0·00957	0·00872	1·53	0·0553	0·00439	+0·00004
10*	0·00860	0·00175	0·00500	0·00635	0·00526	0·00109	0·00947	0·00817	1·41	0·0555	0·00520	+0·00022
13	0·00820	0·00215	0·00317	0·00818	0·00690	0·00128	0·00927	0·00726	1·47	0·0572	0·00688	+0·00044
15*	0·00802	0·00233	0·00222	0·00913	0·00777	0·00136	0·00918	0·00678	1·46	0·0565	0·00776	+0·00058
18	0·00777	0·00258	0·00080	0·01055	0·00911	0·00144	0·00906	0·00607	1·45	0·0558	0·00890	+0·00084
20*	0·00765	0·00270	0·00025	0·01110	0·00960	0·00150	0·00900	0·00580	1·43	0·0535	0·00960	+0·00090
23*	0·00760	0·00275	0·00012	0·01123	0·00969	0·00154	0·00897	0·00573	(1·30)	(0·0470)	0·00970	(+0·00088)
Mittel										1·43	0·0548	+0·00037
										$k = 26 \cdot 1$		

Tabelle 29.

$\text{MoO}_3 = 4 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 17 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 02482$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 50$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 06$.

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	0·01095	—	0·02482	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00895	0·00200	0·02100	0·00382	0·00206	0·00176	0·00995	0·02291	1·55 (0·0414)	—	0·00222	—0·00125
10	0·00745	0·00350	0·01752	0·00730	0·00434	0·00296	0·00820	0·02117	1·53	0·0472	0·00430	—0·00188
15	0·00625	0·00470	0·01422	0·01060	0·00674	0·00386	0·00860	0·01952	1·53	0·0523	0·00660	—0·00218
20	0·00532	0·00563	0·01220	0·01262	0·00799	0·00463	0·00813	0·01851	1·54	0·0491	0·00796	—0·00264
29	0·00422	0·00673	0·00960	0·01522	0·00968	0·00554	0·00758	0·01721	1·47	0·0441	0·00985	—0·00312
39	0·00340	0·00755	0·00657	0·01825	0·01224	0·00601	0·00717	0·01569	(1·38)	0·0439	0·01180	—0·00295
44	0·00315	0·00780	0·00597	0·01885	0·01262	0·00623	0·00705	0·01539	(1·31)	(0·0407)	0·01280	—0·00310
48	0·00285	0·00810	0·00552	0·01930	0·01280	0·00650	0·00690	0·01517	(1·30)	(0·0387)	0·01310	—0·00330
Mittel										1·52	0·0473	—0·00255
										$k = 32 \cdot 2$		

Tabelle 30.

$\text{MoO}_3 = 4 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 18 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01240$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 50$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 06$.

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	0·01095	—	0·01240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	0·01095	0·00090	0·01000	0·00240	0·00172	0·00068	0·01050	0·01120	(1·93)	0·0546	0·00172	-0·00025	
7	0·00935	0·00160	0·00805	0·00435	0·00314	0·00121	0·01015	0·01022	1·67	0·0452	0·00324	-0·00043	
11	0·00870	0·00225	0·00572	0·00668	0·00507	0·00161	0·00982	0·00906	1·65	0·0469	0·00510	-0·00034	
16	0·00807	0·00288	0·00265	0·00975	0·00785	0·00190	0·00951	0·00752	1·66	0·0516	0·00785	+0·00006	
21	0·00770	0·00325	0·00110	0·01130	0·00920	0·00210	0·00932	0·00675	1·59	0·0470	0·00924	+0·00020	
30	0·00752	0·00343	0·00025	0·01215	0·00998	0·00217	0·00923	0·00632	(1·24)	(0·0361)	0·01006	+0·00032	
Mittel.....										1·64	0·0491	—	-0·00007
$k = 33 \cdot 4$													

Tabelle 31.

$\text{MoO}_3 = 5.10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 22 \cdot 1.10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.00975$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01062$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.50$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.05$.

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	0.01062	—	0.00975	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0.01010	0.00052	0.00740	0.00235	0.00209	0.00026	0.01036	0.00857	(0.98)	0.0673	0.00185	+0.00026
5*	0.00980	0.00102	0.00565	0.00410	0.00351	0.00059	0.01011	0.00770	1.52	0.0695	0.00338	+0.00029
8	0.00920	0.00142	0.00407	0.00568	0.00487	0.00081	0.00991	0.00691	1.48	0.0615	0.00473	+0.00041
10*	0.00895	0.00167	0.00217	0.00758	0.00677	0.00081	0.00978	0.00596	1.39	0.0693	0.00666	+0.00088
13	0.00862	0.00200	0.00085	0.00890	0.00790	0.00100	0.00962	0.00530	1.51	0.0633	0.00790	+0.00097
15*	0.00850	0.00212	0.00040	0.00935	0.00826	0.00109	0.00956	0.00507	1.50	(0.0577)	0.00827	+0.00097
18	0.00847	0.00215	0.00010	0.00965	0.00859	0.00106	0.00954	0.00492	(1.26)	(0.0499)	0.00853	(+0.00109)
Mittel,										1.48	0.0662	+0.00063
										$k = 22.4$		

Tabelle 32.

$\text{MoO}_3 = 3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 23 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 02482$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 45$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 04$.

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	0·01095	—	0·02482	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0·00765	0·00330	0·01760	0·00722	0·00448	0·00274	0·00930	0·02121	1·74	0·0604	0·00452	—0·00162
13	0·00647	0·00448	0·01367	0·01115	0·00762	0·00353	0·00871	0·01924	1·62	0·0672	0·00740	—0·00160
22	0·00505	0·00590	0·01000	0·01482	0·01020	0·00462	0·00800	0·01741	1·51	0·0580	0·01014	—0·00207
35	0·00382	0·00713	0·00567	0·01915	0·01378	0·00537	0·00738	0·01524	1·37	0·0534	0·01360	—0·00193
40	0·00350	0·00745	0·00432	0·02050	0·01494	0·00556	0·00722	0·01457	(1·32)	0·0520	0·01492	—0·00183
46	0·00312	0·00783	0·00285	0·02197	0·01614	0·00583	0·00703	0·01383	(1·30)	0·0500	0·01620	—0·00180
57	0·00275	0·00820	0·00070	0·02412	0·01818	0·00594	0·00685	0·01271	—	(0·0467)	0·01831	—0·00140
63	0·00265	0·00830	0·00030	0·02452	0·01860	0·00592	0·00680	0·01256	—	(0·0435)	0·01865	(—0·00127)
Mittel,										1·56	0·0568	—0·00175
										$k = 27 \cdot 4$		

Tabelle 33.

$\text{MoO}_3 = 3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 24 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01240$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 45$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 04$.

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	0·01095	—	0·01240	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01030	0·00065	0·01030	0·00210	0·00165	0·00045	0·01062	0·01135	(1·25)	0·0518	0·00156	-0·00004
7	0·00945	0·00150	0·00732	0·00508	0·00409	0·00099	0·01020	0·00986	1·41	0·0574	0·00395	+0·00003
11	0·00875	0·00220	0·00455	0·00785	0·00645	0·00140	0·00985	0·00847	1·52	0·0595	0·00632	+0·00021
16	0·00820	0·00275	0·00165	0·01075	0·00914	0·00161	0·00957	0·00702	1·50	0·0596	0·00900	+0·00087
22	0·00790	0·00305	0·00015	0·01225	0·01052	0·00173	0·00942	0·00627	(1·33)	0·0508	0·01055	+0·00090
Mittel.....										1·48	0·0558	+0·00035
										$k = 26 \cdot 6$		

Tabelle 34.

MoO₃ = 5 · 10⁻⁶. [H⁺]_m = 36 · 8 · 10⁻⁶. H₂O₂ = 0 · 00975. Na₂S₂O₃ = 0 · 01062. CH₃COOH = 0 · 50. CH₃COONa = 0 · 03.

<i>t</i>	Na ₂ S ₂ O ₃	$x + \frac{y}{8}$	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>	<i>y</i> _{ber.}	$\frac{y}{4} - x$
0	0 · 01062	—	0 · 00975	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0 · 00990	0 · 00072	0 · 00602	0 · 00373	0 · 00344	0 · 00029	0 · 01028	0 · 00788	1 · 20	0 · 112	0 · 00323	+0 · 00057
5*	0 · 00950	0 · 00112	0 · 00372	0 · 00603	0 · 00562	0 · 00041	0 · 01006	0 · 00673	1 · 21	0 · 112	0 · 00532	+0 · 00099
8	0 · 00865	0 · 00167	0 · 00055	0 · 00920	0 · 00860	0 · 00060	0 · 00978	0 · 00515	1 · 49	0 · 110	0 · 00836	+0 · 00155
10*	0 · 00882	0 · 00180	0 · 00030	0 · 00945	0 · 00876	0 · 00069	0 · 00972	0 · 00502	1 · 41	(0 · 090)	0 · 00846	+0 · 00150
Mittel.....									1 · 33	0 · 110		+0 · 00115
									<i>k</i> = 12 · 1			

Tabelle 35.

$\text{MoO}_3 = 2.10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 37.7.10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0.02457$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0.75$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0.04$.

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	0.01095	—	0.02457	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	0.00885	0.00210	0.02020	0.00437	0.00259	0.00178	0.00990	0.02238	1.58	0.0524	0.00256	0.00113	
12	0.00670	0.00425	0.01577	0.00880	0.00521	0.00369	0.00882	0.02017	1.69	0.0492	0.00534	0.00239	
20	0.00522	0.00573	0.01230	0.01227	0.00749	0.00478	0.00808	0.01843	1.61	0.0463	0.00761	0.00291	
29	0.00412	0.00683	0.00905	0.01552	0.00894	0.00558	0.00753	0.01681	1.52	0.0455	0.01010	0.00309	
36	0.00357	0.00738	0.00800	0.01657	0.01052	0.00605	0.00726	0.01628	1.42	(0.0404)	0.01092	0.00342	
50	0.00275	0.00820	0.00505	0.01952	0.01294	0.00658	0.00885	0.01481	(1.30)	(0.0379)	0.01340	0.00335	
70	0.00210	0.00885	0.00202	0.02255	0.01564	0.00691	0.00607	0.01329	—	(0.0379)	0.01608	0.00300	
86	0.00185	0.00910	0.00045	0.02414	0.01718	0.00694	0.00645	0.01251	—	(0.0310)	0.01760	0.00265	
Mittel.....										1.56	0.0483	—	0.00274
										$k = 32.3$			

Tabelle 36.

$\text{MoO}_3 = 1 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 48 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 02382$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 75$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 03$.

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	0·01095	—	0·02382	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0·00895	0·00200	0·01965	0·00417	0·00248	0·00169	0·00995	0·02173	1·56	0·0498	0·00249	—0·00107
13	0·00667	0·00428	0·01417	0·00965	0·00612	0·00353	0·00881	0·01899	1·62	0·0534	0·00614	—0·00200
20	0·00537	0·00558	0·01150	0·01232	0·00771	0·00461	0·00816	0·01766	1·60	0·0474	0·00801	—0·00268
27	0·00447	0·00648	0·00920	0·01462	0·00932	0·00530	0·00771	0·01651	1·54	(0·0448)	0·00975	—0·00297
37	0·00362	0·00733	0·00622	0·01760	0·01172	0·00588	0·00728	0·01502	1·45	(0·0436)	0·01220	—0·00295
48	0·00290	0·00805	0·00392	0·01990	0·01355	0·00635	0·00692	0·01387	1·38	(0·0407)	0·01428	—0·00297
93	0·00210	0·00885	0·00040	0·02342	0·01662	0·00680	0·00652	0·01211	—	—	0·01740	—0·00265
Mittel.....									1·52	0·0502	—	—0·00247
											$k = 30 \cdot 4$	

Tabelle 37.

$\text{MoO}_3 = 1 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 53 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01225$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 75$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 03$.

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 ber.	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01095	—	0·01225	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0·01010	0·00085	0·00990	0·00235	0·00172	0·00063	0·01052	0·01107	1·80	0·0544	0·00167	-0·00020
7	0·00935	0·00160	0·00740	0·00485	0·00371	0·00114	0·01015	0·00982	1·64	0·0521	0·00362	-0·00021
12	0·00845	0·00250	0·00452	0·00773	0·00600	0·00173	0·00970	0·00838	1·77	0·0515	0·00803	-0·00023
19	0·00780	0·00315	0·00130	0·01095	0·00892	0·00203	0·00937	0·00677	1·68	0·0501	0·00890	+0·00020
25	0·00760	0·00335	0·00035	0·01190	0·00979	0·00211	0·00927	0·00630	(1·45)	(0·0423)	0·00984	+0·00034
29	0·00757	0·00338	0·00020	0·01205	0·00990	0·00215	0·00926	0·00622	(1·29)	(0·0370)	0·01000	(+0·00032)
Mittel.....										1·72	0·0520	-0·00002
										$k = 33 \cdot 2$		

Tabelle 38.

$\text{MoO}_3 = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^+]_m = 69 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 02382$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 75$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$	
0	0·01095	—	0·02382	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	0·00880	0·00215	0·01955	0·00427	0·00242	0·00185	0·00987	0·02168	1·73	0·0491	0·00242	—0·00125	
13	0·00652	0·00443	0·01417	0·00965	0·00596	0·00369	0·00873	0·01899	1·71	0·0525	0·00587	—0·00220	
20	0·00527	0·00568	0·01125	0·01257	0·00777	0·00480	0·00811	0·01753	1·69	0·0479	0·00789	—0·00286	
30	0·00407	0·00688	0·00805	0·01577	0·01018	0·00559	0·00751	0·01593	(1·56)	(0·0452)	0·01024	—0·00305	
40	0·00332	0·00763	0·00562	0·01820	0·01207	0·00613	0·00713	0·01472	(1·46)	(0·0423)	0·01108	—0·00312	
54	0·00280	0·00815	0·00412	0·01970	0·01322	0·00648	0·00687	0·01397	(1·24)	(0·0356)	0·01360	—0·00318	
94	0·00205	0·00890	0·00075	0·02307	0·01619	0·00688	0·00650	0·01228	—	—	0·01668	—0·00283	
Mittel.....										1·71	0·050	—	—0·00264
										$k = 34 \cdot 2$			

Tabelle 39.

$\text{MoO}_3 = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}]_m = 77 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 01225$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01095$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 0 \cdot 75$, $\text{CH}_3\text{COONa} = 0 \cdot 02$.

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	$y_{\text{ber.}}$	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01095	—	0·01225	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0·01005	0·00090	0·00965	0·00260	0·00194	0·00066	0·01050	0·01095	(1·44)	(0·0462)	0·00185	—0·00018
9	0·00890	0·00205	0·00607	0·00618	0·00472	0·00146	0·00992	0·00916	1·79	0·0529	0·00482	—0·00028
14	0·00820	0·00275	0·00322	0·00893	0·00706	0·00187	0·00957	0·00778	1·79	0·0528	0·00700	—0·00011
18	0·00780	0·00315	0·00150	0·01075	0·00869	0·00206	0·00937	0·00687	1·79	0·0516	0·00870	+0·00011
23	0·00760	0·00335	0·00065	0·01160	0·00942	0·00218	0·00927	0·00645	(1·59)	(0·0438)	0·00950	+0·00017
27	0·00755	0·00340	0·00025	0·01200	0·00973	0·00227	0·00925	0·00625	(1·46)	(0·0390)	0·00990	(+0·00016)
Mittel.....										1·79	0·0524	—0·00006
										$k = 84 \cdot 2$		

Tabelle 40.

$\text{MoO}_3 = 5 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}^+]^1 = 116 \cdot 10^{-5}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 \cdot 03082$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0 \cdot 01075$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0 \cdot 0010$.

t	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$x + \frac{y}{8}$	H_2O_2	$x + y$	y	x	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_m$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_m$	k_y^2	$\frac{y}{4} - x$
0	0·01075	—	0·03082	—	—	—	—	—	—	—
3	0·00755	0·00320	0·01940	0·01142	0·00940	0·00202	0·00915	0·02011	0·343	+0·00033
6*	0·00542	0·00533	0·00685	0·02397	0·02130	0·00267	0·00808	0·01883	0·439	+0·00265
8	0·00445	0·00630	0·00067	0·03015	0·02725	0·00290	0·00760	0·01574	0·448	+0·00391
11*	0·00432	0·00643	0·00015	0·03067	0·02765	0·00302	0·00753	0·01548	(0·334)	+0·00389

1 Mittel zwischen Versuchsbeginn und der ersten Bestimmung (nach 3'), unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Schwefelsäure.

2. Bezüglich des steigenden Ganges von k_y vgl. p. 851.

Die Resultate der vorstehenden Versuchsreihe (Tab. 24 bis 40) finden sich in nachfolgender Zusammenstellung (Tab. 41) und in Fig. 5 vereinigt.

Tabelle 41.

$[H^+]_m$	$[MoO_3]$	k_y	${}_0k_y = \frac{k_y}{[MoO_3]}$	${}_0k_y - 1 \cdot 5 \cdot 10^3$	$\frac{{}_0k_y - 1 \cdot 5 \cdot 10^3}{[H^+]_m}$
0·0	—	—	1·5·10 ³	—	—
5·9·10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁶	0·0248	4·9 · "	3·4·10 ⁸	5·8·10 ⁷
7·0 · "	5 · "	0·0357	7·1 · "	5·6 · "	(8·0) · "
9·5 · "	7 · "	0·0474	6·8 · "	5·3 · "	5·6 · "
9·8 · "	7 · "	0·0502	7·2 · "	5·7 · "	5·8 · "
15·4 · "	5 · "	0·0548	10·9 · "	9·4 · "	6·1 · "
17·5 · "	4 · "	0·0473	11·8 · "	10·3 · "	5·9 · "
18·4 · "	4 · "	0·0491	12·3 · "	10·8 · "	5·9 · "
22·1 · "	5 · "	0·0662	13·2 · "	11·7 · "	5·3 · "
23·2 · "	3·5 · "	0·0568	16·2 · "	14·7 · "	6·3 · "
24·6 · "	3·5 · "	0·0558	15·9 · "	14·4 · "	5·9 · "
36·8 · "	5 · "	0·110	22·0 · "	20·5 · "	5·6 · "
37·7 · "	2 · "	0·0483	24·1 · "	22·6 · "	6·0 · "
48·5 · "	1·7 · "	0·0502	29·5 · "	28·0 · "	5·8 · "
53·2 · "	1·7 · "	0·0520	30·5 · "	29·0 · "	5·5 · "
69·0 · "	1·2 · "	0·050	41·6 · "	40·1 · "	5·8 · "
77·5 · "	1·2 · "	0·0524	43·6 · "	42·1 · "	5·4 · "
116·0 · "	5 · "	0·3431	68·6 · "	67·1 · "	5·8 · "

Mittel... 5·8·10⁷

1 Anfangswert (nach 3')

Man erkennt, daß auch bei diesen Versuchen die katalytische Beschleunigung der abgelenkten Reaktion der H-Ionen-Konzentration ausgeprägt proportional ist, und daß auch alle

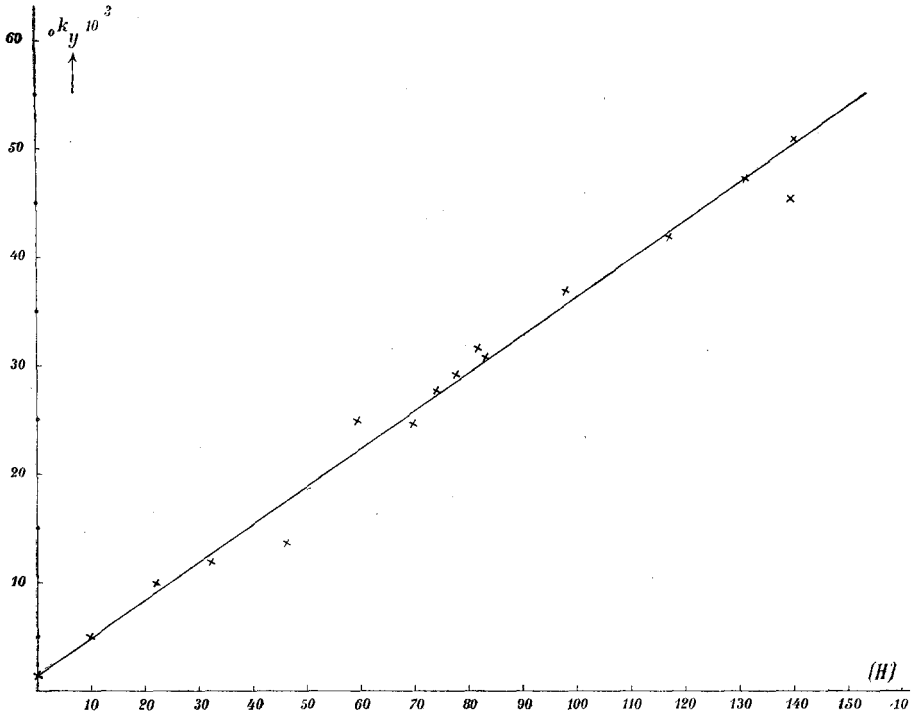


Fig. 5.

übrigen, in der vorausgegangenen Mitteilung erörterten Gesetzmäßigkeiten des Reaktionsverlaufes durchwegs und in aller Schärfe zutreffen; nur der numerische Betrag des Beschleunigungskoeffizienten ergab sich, wie aus der letzten Kolumne, Tabelle 41, sowie aus Fig. 5 zu ersehen ist, bei sehr guter Konstanz nicht unwesentlich höher als bei den übrigen Versuchen, nämlich zu $5 \cdot 8 \cdot 10^7$ anstatt zu $3 \cdot 5 \cdot 10^7$. Die vermutete Ursache dieser Abweichung wurde bereits p. 862 erörtert.