

## Katalytische Studien. VII.

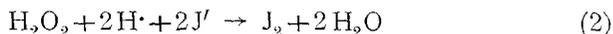
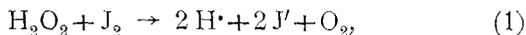
### Zur Jod-Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsperoxyds

Von

E. Abel

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1920)

Schon vor geraumer Zeit<sup>1</sup> habe ich gezeigt, daß sich die als Typus einer (Zwischenreaktions-) Katalyse vielfach erörterte Jodiolenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds (Bredig und Walton)<sup>2</sup> als Spezialfall einer sehr viel allgemeineren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Katalyse darstellen läßt, die durch das Zusammenwirken oder — richtiger — Entgegenwirken der beiden Reaktionen



zustande kommt. Inzwischen habe ich, wie an anderer Stelle<sup>3</sup> ausgeführt wird, die Kinetik der erstgenannten Reaktion zu ermitteln versucht, und da die zweitgenannte seit langem bekannt ist<sup>4</sup>, so ist nunmehr der Weg frei zur Vorhersage des Eintritts dieser Katalyse.

Hierfür ist offenbar notwendige und hinreichende Bedingung, daß die Ausmaße  $x_1$  und  $x_2$  der Reaktionen (1) und (2)

<sup>1</sup> E. Abel, Zeitschr. für Elektrochem., 14 (1908), 598.

<sup>2</sup> Zeitschr. für Elektrochem., 9 (1903), 114. — Zeitschr. für physik. Chem., 47 (1904), 185.

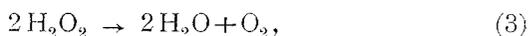
<sup>3</sup> Zeitschr. für physik. Chem., 95 (1920), 513.

<sup>4</sup> Noyes und Scott, Zeitschr. für physik. Chem., 18 (1895), 118; 19 (1896), 602; Brodr, Zeitschr. für physik. Chem., 37 (1901), 257; 49 (1904), 208.

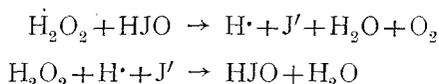
in solcher Beziehung stehen, daß die zeitliche — allgemein auf  $x_1 - x_2$  bzw.  $x_2 - x_1$  herabgeminderte — Veränderlichkeit der Konzentrationen der Wasserstoffsuperoxydpartner eben zum Verschwinden kommt, d. i. die Bedingung

$$\frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt} = 0 \quad \text{oder} \quad x_1 = x_2,$$

wobei als Umsetzungsergebnis, unter Abkompensierung aller sonstigen Veränderungen, lediglich der Zerfall



also Wasserstoffsuperoxydkatalyse resultiert, für die ich die Bezeichnung »Jod-Jodionen-Katalyse« vorgeschlagen habe. Dabei bleibt wegen der Schnelligkeit der bezüglichen Gleichgewichtseinstellung natürlich unentschieden, ob die Katalyse in der Tat über Jod ( $\text{J}_2$ , beziehungsweise  $\text{J}_3'$ ) oder z. B. nur über dessen Hydrolyseprodukt (unterjodige Säure, Hypojodit), also etwa nach dem Schema



verläuft.

Ist die Konstanz der Konzentrationen der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Partner nicht, wie im Falle der Katalyse, exakt erfüllt, vielmehr — dank eines geeigneten Überschusses an letzteren — nur praktisch, aber immerhin soweit erreicht, daß die aus der Proportionalität<sup>1</sup> zwischen Geschwindigkeit und  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  folgenden Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k_1 [\text{H}_2\text{O}_2], \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2 [\text{H}_2\text{O}_2] = \bar{k}_2 [\text{J}'] [\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned}$$

zu Recht bestehen, so folgt, wie sich durch Integration leicht ergibt, für den Verlauf von (1):

<sup>1</sup> E. Abel, l. c. — Noyes und Scott, l. c. — Brode, l. c.

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - \frac{k_1 + k_2}{k_1} x_1},$$

woselbst die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anfangskonzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  und  $x_1$  der Stöchiometrie von (1) zuzuordnen sind. Diese in meiner Arbeit über die Kinetik der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{J}_2$ -Reaktion wiederholt benutzte Gleichung erlangt offenbar strenge Gültigkeit nur unter den Bedingungen der Katalyse; da diese  $k_1 = k_2$  erfordert, geht die Gleichung hierbei über in

$$t = \frac{1}{2k_1} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2x_1} = \frac{1}{2k_2} \ln \frac{\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2}}{\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2} - x_1}$$

oder

$$k = 2k_1 = 2k_2 = 2\bar{k}_2[J'] = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

wo nun  $a$  die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anfangskonzentration, gemessen nach der durch Reaktion (3) ausgedrückten Sauerstoff-Stöchiometrie, und  $x$  in entsprechender Einheit die zur Zeit  $t$  entwickelte Menge Sauerstoff bedeutet.  $2\bar{k}_2$ , nach Bredig und Walton<sup>1</sup>  $1.46$ ,<sup>2</sup> wurde von mir in obiger Arbeit im Durchschnitte zu  $2.0 \cdot 785 = 1.57$  gefunden ( $25^\circ \text{C}$ ).

Über dieses, durch den Mechanismus der Katalyse unmittelbar gegebene Zeitgesetz habe ich schon in meiner seinerzeitigen Mitteilung<sup>3</sup> berichtet. Darüber hinaus lassen sich nun aber auf Grund meiner Untersuchung über die Kinetik der Reaktion (1) die Versuchsbedingungen angeben, unter denen Katalyse eintritt. Denn aus der daselbst ermittelten, für ein weites  $J'$ -Intervall gültigen empirischen Beziehung ( $25^\circ \text{C}$ )

$$k_1 = \bar{k}_1 \frac{[J_3']}{[J']^{-p} \cdot [\text{H}\cdot]^{1.50-0.50c}},$$

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

<sup>2</sup> Unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades des Jodids.

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

wobei sich die H•-Konzentration aus einem geeigneten CH<sub>3</sub>COOH-CH<sub>3</sub>COONa-Zusatz herleitet ((CH<sub>3</sub>COONa) = 0·4*n*), folgt unmittelbar als Katalysebedingung

$$\frac{[J'_3]}{[J']^{-p+1} \cdot [H\cdot]^{1.50-0.50e} e^{-402.5[J']}} = \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_1} = \frac{0.78}{\bar{k}_1},$$

worin für  $\bar{k}_1$  und *p* je nach dem *J'*-Konzentrationsbereich (I bis IV) die in nachstehender Zusammenstellung (Tabelle 1) enthaltenen Werte einzusetzen sind.<sup>1</sup>

Tabelle 1.

$$(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0.4n.$$

Bereich	[ <i>J'</i> ]		<i>p</i>	$\bar{k}_1$
	von	bis		
	rund			
I	0·001	0·004	-4·0	4·6 · 10 <sup>-17</sup> 2
II	0·004	0·008	-3·0	13·3 · 10 <sup>-15</sup>
III	0·009	0·02	-2·0	15·1 · 10 <sup>-13</sup>
IV	0·03	0·1	-1·0	5·8 · 10 <sup>-11</sup>

Zur Prüfung dieses Zusammenhanges finden sich in Tabelle 2 aus der großen Zahl der zur Aufdeckung der Kinetik herangezogenen Messungen jene mit 0·4*n* Acetat angestellten Versuche vereinigt, die Wasserstoffsperoxydkatalyse

$$\frac{k_1 + k_2}{k_1} = 2.0$$

aufwiesen; außerdem sind in die Tabelle die in meinem oben angeführten Vortrage über Jod-Jodionen-Katalyse enthaltenen

<sup>1</sup> Die eckig geklammerten Symbole bedeuten Mole pro Liter.

<sup>2</sup> Über einen etwas anderen Zahlenfaktor, der sich aus einer Reihe späterer, unter Jodsättigung angestellter Versuche ergab, vgl. I. c.

Versuche, soweit hier verwertbar (dortige Tabelle 7, p. 604, zweite Horizontalrubrik)<sup>1</sup> mit aufgenommen. Da naheliegenderweise — trotz geeigneter Interpolation — die Katalysebedingungen kaum je völlig zu treffen sind, vielmehr ein kleiner Spielraum eingeräumt werden muß, innerhalb dessen die »Katalysatorkonzentrationen« gelegen sind, so sind auch einzelne Versuche eingetragen<sup>2</sup>, die der reinen Katalyse zumindest sehr nahe kommen.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Größen ( $\bar{k}_2 = 0.78$ ;  $\bar{k}_1$  aus Tabelle 1) ist eine durchaus befriedigende; aus ersteren und  $\bar{k}_1$  findet sich weiterhin in der letzten Kolumne  $\bar{k}_2$  berechnet, dessen Mittel sich auf diesem Wege zu  $\bar{k}_2 = 0.79$  ergibt; seine so gut wie vollständige Koinzidenz mit der direkt gefundenen (halben) Konstante der Jodionen-, beziehungsweise Jod-Jodionen-Katalyse ist nur ein anderer Ausdruck dafür, daß die Bedingung für deren Bestand durch obigen Zusammenhang — im Ausmaße seines Gültigkeitsbereiches — in der Tat gegeben erscheint.

Ist die durch die genannte Relation zum Ausdruck kommende Katalysebedingung nicht von vornherein durch die Versuchsanordnung gegeben, so sucht sich das System automatisch, sei es von der  $H_2O_2$ - $J_2$ -Seite her ( $\frac{dx_1}{dx_2} > 1$ ), sei es von der  $H_2O_2$ - $J'$ -Seite ( $\frac{dx_1}{dx_2} < 1$ ), dem Katalysezustand zu nähern, der bei einem Umsatze

$$x_1 + x_2 = a$$

seiner Lage nach durch die Bedingung

$$x_2 - x_1 = \xi_k^3$$

gegeben ist, wo  $\xi_k$  aus der Gleichung

$$\frac{dx_1}{dx_2} = 1 = \frac{\bar{k}_1 \varphi(b + \xi_k, c - \xi_k)}{\bar{k}_2 [\psi(b + \xi_k, c - \xi_k)]^{-p+1} [\chi(d + \xi_k, e - \xi_k)]^{1.50 - 0.50c - 402.5\delta}}$$

<sup>1</sup> Die Zahlen der dortigen Tabelle 10 (p. 605) müssen offenbar, wie auch der Vergleich mit den vorangehenden Tabellen ergibt, durch einen nun nicht mehr eruierten Versuchs- oder Protokollfehler zum Teile entstellt sein.

<sup>2</sup> Mit einem Sternchen (\*) bezeichnet.

<sup>3</sup> Das Vorzeichen ist hier in Hinblick auf das später berechnete Beispiel entgegengesetzt gewählt als in meiner kinetischen Arbeit.

Tabelle 2.  $(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0.40 \text{ n.}$ 

$\text{H}_2\text{O}_2$		$(\text{J}_2)^2$	(KI)	$(\text{CH}_3\text{COOH})$	$[\text{J}_2]$	$[\text{H}^+] \cdot 10^7$	Bereich	$\frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_1}$		$\bar{k}_2$
#	$\text{cm}^3 \text{ l.}$							gef.	ber.	
0.0408	236.0	0.00483	0.0050	0.280	0.00162	0.00315	I	1.70 . 10 <sup>16</sup>	1.70 . 10 <sup>16</sup>	0.78
—	—	0.0006	0.0062	0.020	0.00023	0.00570	II	6.95 . 10 <sup>13</sup>	}	(0.92) <sup>3</sup>
0.0225	134.0	0.00307	0.0080	0.060	0.00120	0.00639	II	5.85 . 10 <sup>13</sup>		0.78
0.0144	80.0	0.00382	0.010	0.040	0.00154	0.00785	II	6.32 . 10 <sup>13</sup>	}	0.84
0.0328	311.0	0.00381	0.010	0.040	0.00154	0.00785	II	6.70 . 10 <sup>13</sup>		5.85 . 10 <sup>13</sup>
—	—	0.0015	0.0097	0.020	0.00061	0.00850	II } III }	5.97 . 10 <sup>13</sup>	}	0.79
0.00558	32.2	0.00319	0.0120	0.024	0.00131	0.00990	III }	5.08 . 10 <sup>11</sup>		0.77
—	—	0.0052	0.0168	0.020	0.00220	0.0134	III	5.45 . 10 <sup>11</sup>	}	0.82
—	—	0.012	0.0255	0.020	0.00510	0.0182	III	5.63 . 10 <sup>11</sup>		5.17 . 10 <sup>11</sup>
—	—	0.024	0.037	0.020	0.01040	0.0234	III } IV }	5.35 . 10 <sup>11</sup>	}	0.81
—	—	—	—	—	—	—	IV }	5.22 . 10 <sup>11</sup>		1.34 . 10 <sup>10</sup>
—	—	—	—	—	—	—	—	1.21 . 10 <sup>10</sup>	—	0.70

—	—	0·040	0·050	0·020	0·01720	0·0276	13·55	III IV	5·15 · 10 <sup>11</sup> 1·43 · 10 <sup>10</sup>	5·17 · 10 <sup>11</sup>	0·78 0·83
—	—	0·050	0·057	0·020	0·02130	0·0293	13·55	IV	1·57 · 10 <sup>10</sup>		0·91
0·00358	22·1	0·04900	0·0570	0·020	0·02090	0·0298	13·55	IV	1·33 · 10 <sup>10</sup>	1·34 · 10 <sup>10</sup>	0·77
0·00453	25·9	0·04940	0·0570	0·0223	0·02090	0·0298	15·1	IV	1·22 · 10 <sup>10</sup>		0·71*
0·00460	27·1	0·01180	0·0390	0·010	0·00512	0·0301	6·78	IV	1·21 · 10 <sup>10</sup>		0·70*
0·00261	14·9	0·09460	0·100	0·020	0·03990	0·0465	13·55	IV	1·30 · 10 <sup>10</sup>		0·76
										Mittel . . . . .	0·79

1 Bei den betreffenden Temperatur-, Druck- und Volumverhältnissen vorhandener Superoxydsauerstoff.

2 Runde Klammer bedeutet Bruttokonzentration (Äquivalente pro Liter).

3 Dieser Versuch, dessen Zusammensetzung durch Extrapolation bereits stark verdünnter Jod-Jodid-Konzentrationen gewonnen ist (vgl. 1. c., Tabelle 7), kann nicht volles Gewicht beanspruchen.

4 Gemäß der [J<sup>2</sup>]-Lage zwischen die beiden angemarkten Bereiche (vgl. Tabelle 1) einzureihen.

folgt;  $b, c, d, e$  sind die Brutto-Anfangskonzentrationen an Jod, Jodid, Azetat und Essigsäure,  $\varphi, \psi, \chi$  die nach dem Trijodion-, beziehungsweise  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Dissoziationsgleichgewichte sich ergebenden Zusammenhänge<sup>1</sup> zwischen den bezüglichen Bruttokonzentrationen und  $[\text{J}'_3]$ , beziehungsweise  $[\text{J}']$  und  $[\text{H}']$ .

Theoretisch wird dieser Zustand nur asymptotisch oder, was dasselbe bedeutet, erst bei unendlich großem Gehalt  $a$  an  $\text{H}_2\text{O}_2$ , beziehungsweise nach unendlich langer Zeit<sup>2</sup>, praktisch aber stets dann erreicht, wenn der anfängliche oder — bei portionenweisem Zusatze — Gesamtgehalt  $a$  an  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinreichend groß ist, um die Grenzbedingung

$$\lim (x_1 + x_2) = a, \quad \lim (x_2 - x_1) = \xi_k$$

praktisch zu erfüllen; daß dies erst der Fall sein kann, sofern  $a > |\xi_k|$ , ist unschwer zu überblicken.

Von diesem Gesichtspunkte aus kann die von mir untersuchte Kinetik der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{J}_2$ -Reaktion auch als Bloßlegung der der Einstellung der Jod-Jodionen-Katalyse des Wasserstoff-superoxyds vorangehenden Reaktionsperiode angesehen werden, so daß hier wohl der vereinzelte Fall vorliegen dürfte, wo nicht nur die »fertige« Katalyse als solche, sondern auch die Einstellung auf die eigentliche — stationäre — Katalysatorkonzentration kinetisch faßbar ist. Im allgemeinen entzieht sich diese, einer Zwischenreaktionskatalyse notwendig vorangehende<sup>3</sup> Periode nicht nur der Messung, sondern überhaupt der Beobachtung, einerseits wegen der Schnelligkeit, mit der die Einstellung in der Regel erfolgt, andererseits aber auch wegen der Geringfügigkeit der Menge des vorhandenen Katalysators und daher auch um so mehr seines Umsatzes. Demgegenüber liegt im vorliegenden Falle diese Vorperiode<sup>3</sup> quantitativ und kinetisch durchaus offen zutage; ja sie ist es, die, abgesehen von ganz speziellen, durch die Katalysator-

<sup>1</sup> Vgl. meine Arbeit l. c.

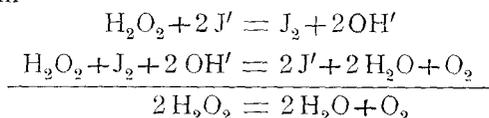
<sup>2</sup> In diesem Merkmale stimmt somit dieses stationäre »Katalysegleichgewicht« mit dem thermodynamischen Gleichgewicht überein.

<sup>3</sup> Von einer Vorperiode läßt sich natürlich nur praktisch, nicht aber auch theoretisch sprechen, da jede Reaktion zeitlich unbegrenzt ist.

bedingung (siehe oben) gegebenen Anfangsbedingungen, gewöhnlich das gesamte Reaktionsbild beherrscht, während der Katalysezustand oft überhaupt nicht, oft in zeitlich und stofflich nur engem Umfange erreicht wird. Vom  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalte ist, wie die angeführten Beziehungen ergeben, zwar nicht die Lage dieses katalytischen Gleichgewichtszustandes, wohl aber die Geschwindigkeit, mit der dieser angestrebt wird, abhängig.

Das Zutreffen der Katalysebedingung mit praktisch erreichter Katalyse<sup>1</sup>, deren Eintritt und Bestand an der Hand der sich einstellenden Jodkonstanz<sup>2</sup> nachgewiesen wurde, zeigt Tabelle 3. Insbesondere die kinetische Verfolgung des zweitangeführten Versuches läßt deutlich erkennen, wie mit Erfüllung der Katalysebedingung der reine, monomolekulare  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall mit der vorauszusehenden Geschwindigkeit ( $k = 2.0 \cdot 76 \cdot [J]_k$ ) anhebt<sup>3</sup>.

Daß offenbar auch der vieluntersuchten Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Jodid (Jodionen-Katalyse)<sup>4</sup> derselbe Mechanismus zugrundeliegt, der hier geeigneterweise in der Form



geschrieben werden kann, habe ich schon l. c. hervorgehoben. Die Katalyse kommt also durch den synchronen Ablauf der beiden Parallelreaktionen zustande, sobald auf dem Wege minimaler, aber immerhin deutlicher Jodausscheidung (Gelbfärbung!) die Einstellung in das stationäre »katalytische Gleichgewicht« erfolgt ist. Für Fälle, in denen nun die Kinetik beider Parallelvorgänge im einzelnen bekannt ist, läßt sich die Lage dieses »Gleichgewichtes« berechnen.

<sup>1</sup> In Tabelle 3 durch eine Wellenlinie angedeutet.

<sup>2</sup> Dem ersten der beiden Versuche ging eine bezügliche Vergleichsmessung unter Jodtitration parallel.

<sup>3</sup> Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalte wurden nach der in der kinetischen Arbeit (l. c.) angeführten Methodik ermittelt.

<sup>4</sup> Über die Literatur siehe Abegg-Auerbach, Handbuch der anorg. Chemie, IV, p. 543; vgl. insbesondere Bredig und Walton, l. c.

Tabelle 3.  $(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0.4 n$ .

Anfangskonzentrationen	$t$ Mi- nuten	$\text{O}_2$ $\text{cm}^3$	Katalysator- konzentrationen	$\frac{[J_3]}{[J]^{-p+1} [H] q_1}$	$0.78 \frac{\bar{k}_2}{\bar{k}_1}$	$\bar{k}_2$ ber.	$0.434 \cdot 2 k_2^2$
$(\text{CH}_3\text{COOH}) =$ $= 0.100$	1.5	2.05		$5.5 \cdot 10^{16} > 1.7 \cdot 10^{15}$	$1.7 \cdot 10^{15}$		$0.434 \cdot 2 k_2^2$
$[H^+] = 67.7 \cdot 10^{-7}$	5	7.4					
$\text{H}_2\text{O}_2 = 0.01685 n$	10	13.1					
$= 103.75 \text{ cm}^3$	15	17.7					
	20	21.7					
	25	25.5					
	30	28.9					
	40	35.05					
	50	40.15					
	60	45.0					
	70	49.5					
	80	54.0	$(J_2) = 0.00865$				
	90	57.75	$(KJ) = 0.00632$	$6.15 \cdot 10^{13} = 5.85 \cdot 10^{13}$	$5.85 \cdot 10^{13}$	0.82	
$(J_2) = 0.00488$	99	61.15	$[J_3] = 0.00132$				
$(KJ) = 0.005$	108	64.1	$[J^*] = 0.00473$ $p = -3$				
$[J_3] = 0.00162$							

$[J] = 0.00315$ $p = -4$	$(CH_3COOH) =$ $= 0.140$ $[H] = 95.10^{-7}$ $H_2O_2 = 0.0775 \#$ $= 445 \cdot 5 \text{ cm}^3 \text{ }^3$	$H_2O_2$ $\#$		$3.5 \cdot 10^{16} > 1.7 \cdot 10^{16}$		
	20	0.0642				0.00231
	30	0.0617				0.00258
	40	0.0585				0.00256
	60	0.0510				0.00255
	75	0.0476				0.00265
	90	0.0436				0.00250
	105	0.0398	$(J_2) = 0.00428$			0.00257
	120	0.0365	$(KJ) = 0.00560$	$1.74 \cdot 10^{16} = 1.7 \cdot 10^{16}$	0.80	0.00241
	136	0.0332	$[J_2] = 0.00150$			
	150	0.0307	$[J] = 0.00385$ $p = -4$			0.00252
						$k_2 = 0.00290$
						0.0029
						$k_2 = 0.00385$
						$= 0.76$

1  $q = 1.50 - 0.50_e$   
 $= 402.5 [J]$ .

2 Partiiel berechnet.

3 Bei den betreffenden Temperatur-, Druck- und Volumverhältnissen vorhandener Superoxydsauerstoff.

Diese ergibt sich z. B. für  $[J'] = 0.03$ , woselbst bei Aus-  
schluß von Acetat

$$\bar{k}_1 = 2.67 \cdot 10^{-11},^1$$

aus der Beziehung<sup>2</sup>

$$\frac{dx_1}{dx_2} = 1 = \frac{2.67 \cdot 10^{-11} [J'_3]_k}{0.78 \cdot 0.03^2 \cdot [H \cdot]_k^{1.50} \cdot 3},$$

wenn wieder mit dem Index  $k$  die sich für die Katalyse  
ausbildenden und während derselben aufrecht bleibenden  
»Katalysator«-Konzentrationen bezeichnet werden; nun ist

$$[H \cdot]_k [OH']_k \doteq 10^{-14},$$

und da, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, unter diesen  
Verhältnissen gemäß dem Trijodiongleichgewichte<sup>4</sup>  $[J_2]_k$  neben  
 $[J'_3]_k$  und gemäß dem  $J_2$ -HJO-Gleichgewichte<sup>5</sup> das Ausmaß  
der Hydrolyse neben unverändertem  $[J'_3]_k$  zu vernachlässigen  
ist, so ist

$$[OH']_k \doteq 2 [J'_3]_k = \xi_k,$$

und man erhält

$$1 = \frac{2.67 \cdot 10^{-11} \frac{[OH']_k}{2}}{0.78 \cdot 0.03^2 \left( \frac{10^{-14}}{[OH']_k} \right)^{1.50}} = 1.9 \cdot 10^{13} [OH']_k^{2.50} = \lambda \xi_k^{5/2},^6$$

oder

$$[OH']_k = 4.9 \cdot 10^{-6},$$

$$[J'_3]_k = 2.45 \cdot 10^{-6}.$$

Von etwa  $0.033 n$  KJ ( $[J'] = 0.03$ ) katalysierte  $H_2O_2$ -  
Lösungen würden also unter Auftreten eines äquivalenten  
Alkalititers einen Gehalt an freiem Jod von rund  $0.000005 n$   
aufweisen, ein Betrag, der seiner Größenordnung nach von

<sup>1</sup> E. Abel, Zeitschr. für physik. Chemie, Ergänzungsband 1.

<sup>2</sup> Die Berechtigung zur hinreichend weiten Extrapolation der l. c. ge-  
funden Beziehungen wird hierbei vorausgesetzt.

<sup>3</sup>  $0.50 e - 402.5 \cdot 0.03 \doteq 0$ .

<sup>4</sup> A. Jakowkin, Zeitschr. für physik. Chem., 30 (1896), 19.

<sup>5</sup> W. C. Bray und E. L. Connolly, Journ. Am. Chem. Soc., 33 (1911),  
1485. — A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 33 (1912), 99; Sitzungsber.,  
der Akad. der Wissensch. Wien, Abt. IIb, 120, Dezember 1911.

<sup>6</sup> Siehe folgende Seite.

vornherein gewiß nicht unwahrscheinlich ist.<sup>1</sup> Dies bedeutet, daß der Katalysator eine chemische Veränderung erleidet in Ausmaße von rund 0·015% seiner vorhandenen Menge.

Die oben aufgezeigte Möglichkeit, auch die Geschwindigkeit der Einstellung des Katalysators in seine stationäre »Gleichgewichtskonzentration« berechnen zu können, gewinnt hier an Interesse, da in diesem Falle der Katalyse jener Allgemeintypus vorliegt, bei dem die Reaktionsbeteiligung des zugesetzten Katalysators, seine chemische Veränderung so gut wie unmerklich, der Zwischenreaktionscharakter analytisch gar nicht kenntlich ist. Für das vorhin herangezogene Beispiel der Katalyse durch 0·03 n J' sei die Rechnung durchgeführt. Die die Beziehung zwischen  $x_1$  und  $x_2$  regelnde Differentialgleichung, als deren spezieller Fall sich obige Gleichgewichtsbedingung darstellt, lautet dann:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \lambda \xi^{5/2} = \frac{\xi^{5/2}}{\xi_k^{5/2}},$$

wo  $\xi = x_2 - x_1$ , oder umgeformt

$$\frac{d\xi}{\xi_k^{5/2} - \xi^{5/2}} = \frac{1}{\xi_k^{5/2}} dx_2;$$

Substitution  $\xi^{1/2} = \zeta$  führt zur Differentialgleichung

$$\frac{\zeta d\zeta}{\xi_k^{5/2} - \zeta^5} = \frac{1}{2\xi_k^{5/2}} dx_2,$$

deren Integration zwischen den Grenzen 0 und  $\xi$ , unter Wiedereinführung der ursprünglichen Variablen, ergibt:

$$x_2 = \frac{2}{5} \xi_k \left[ \cos 72 \ln \frac{\xi_k}{\xi + 2 \cos 36 \xi_k^{1/2} \xi^{1/2} + \xi_k} - \right. \\ \left. - \cos 36 \ln \frac{\xi_k}{\xi - 2 \cos 72 \xi_k^{1/2} \xi^{1/2} + \xi_k} + \right. \\ \left. + \ln \frac{\xi_k^{1/2}}{\xi_k^{1/2} - \xi^{1/2}} + 2 \cot 72 (1 + \cos 36) \operatorname{arctg} \frac{\xi^{1/2} - \cos 72 \xi_k^{1/2}}{\sin 72 \xi_k^{1/2}} - \right. \\ \left. - 2 \cot 36 (1 - \cos 72) \operatorname{arctg} \frac{\xi^{1/2} + \cos 36 \xi_k^{1/2}}{\sin 36 \xi_k^{1/2}} + \right. \\ \left. + \frac{\pi}{5} (\sin 36 + 3 \sin 72) \right]$$

<sup>1</sup> Vgl. auch J. H. Walton, Zeitschr. f. phys. Chem., 47 (1904), 185.

oder, ausgedrückt in Bruchteilen  $\varphi = \frac{\xi}{\xi_k}$  des asymptotisch angestrebten, d. i. bis zur Erreichung des katalytischen Gleichgewichtes getätigten, maximalen Katalysatorumsatzes  $\xi_k$ :

$$x_2 = \frac{2}{5} \xi_k \left[ \cos 36 \ln (1 + \varphi - 2 \cos 72 \varphi^{1/2}) - \right. \\ \left. - \cos 72 (1 + \varphi + 2 \cos 36 \varphi^{1/2}) - \ln (1 - \varphi^{1/2}) + \right. \\ \left. + 2 \cot 72 (1 + \cos 36) \operatorname{arctg} \frac{\varphi^{1/2} - \cos 72}{\sin 72} - \right. \\ \left. - 2 \cot 36 (1 - \cos 72) \operatorname{arctg} \frac{\varphi^{1/2} + \cos 36}{\sin 36} + \right. \\ \left. + \frac{\pi}{5} (\sin 36 + 3 \sin 72) \right].$$

Wie sich aus nachfolgender Zusammenstellung (Tabelle 4) ergibt, sind die Beträge  $x_2$  und daher auch die dazugehörigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Umsätze  $a_\varphi = x_1 + x_2 = 2x_2 - \xi$  selbst bis zur sehr weitgehenden Annäherung an den Grenzumsatz  $\xi_k$  von der gleichen Größenordnung (etwa  $10^{-6}$ ) wie letzterer, so daß diese gegenüber irgend erheblichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Anfangskonzentrationen  $a$  praktisch verschwinden; somit berechnet sich die Zeitdauer, innerhalb welcher  $\varphi^0$ , der in unserem Beispiel überhaupt möglichen Katalysator»veränderung« erreicht werden, für  $a$  etwa  $> 5 \cdot 10^{-4} n$  einfach zu

$$t = 60 \frac{x_2}{0.78 \cdot 0.03 \cdot a} \text{ Sekunden.}$$

Die Tabelle zeigt, daß bei der Katalyse von  $1.0 n \text{ H}_2\text{O}_2$  selbst 99% der Veränderung, welche der Katalysator überhaupt erleidet, schon in rund  $\frac{3}{100}$  Sekunden erledigt sind; man kann daher in der Tat auch unter diesen Bedingungen von einer — außerordentlich kurzen — der eigentlichen Katalyse vorangehenden Vorperiode sprechen, innerhalb welcher sich der Katalysator — praktisch momentan — in sein stationäres Gleichgewicht einstellt. Bei niedrigeren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalten verlängern sich freilich diese Zeiten, die ja der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration verkehrt proportional sind; so wird für

gleiches  $\varphi$  (99%) bei Katalyse von  $0.001 n \text{ H}_2\text{O}_2$  bereits die Dauer von rund  $\frac{1}{2}$  Minute beansprucht; bis dahin entfällt auf die Sauerstoffentwicklung, gerechnet als »Superoxydsauerstoff«,

$$2 \frac{x_1}{x_1 + x_2} = 2 \frac{6 \cdot 25 \cdot 10^{-6}}{17 \cdot 35 \cdot 10^{-6}} = 72\%,$$

bei einem Gesamtumsatze an Wasserstoffsperoxyd von

$$\frac{17 \cdot 35 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-3}} = 1.7\%$$

des vorhandenen. Katalysatorzusatz und Katalyse»beginn« fallen zeitlich dann auch praktisch nicht mehr völlig zusammen. In diesem Belange stellt die Jod-Jodionen-Katalyse mit ihrem Übergang zur Jodionenkatalyse wohl ein besonders durchsichtiges Modell dar für die Art der Beteiligung des Katalysators an Zwischenreaktionskatalysen. Daß  $a_\varphi$  die Minimalkonzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist, bei welcher eben noch — und zwar nach theoretisch unendlich langer Zeit —  $\varphi\%$  des überhaupt möglichen Katalysatorumsatzes sich vollziehen, geht aus dem Gesagten unmittelbar hervor.

Tabelle 4.

$\varphi = \frac{\xi}{\xi_k}$	$\xi \cdot 10^6$	$\frac{x_1}{\xi_k}$	$\frac{x_2}{\xi_k}$	$x_1 \cdot 10^6$	$x_2 \cdot 10^6$	$\frac{x_1}{x_2}$ %	$a_\varphi \cdot 10^6$	$t''$ $a = 1.0 n$
0.25	1.225	0.0008	0.2508	0.004	1.229	0.32	1.233	0.0032
0.50	2.45	0.029	0.529	0.15	2.60	5.5	2.75	0.0068
0.90	4.41	0.417	1.317	2.05	6.45	31.8	8.50	0.0168
0.99	4.85	1.274	2.264	6.25	11.10	56.4	17.35	0.0290
1.00	4.90	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	100.0	$\infty$	$\infty$

Ergibt sich nach dem Vorhergehenden die Katalyse von Wasserstoffsperoxyd durch Jodid als Spezialfall der allgemeineren Jod-Jodionen-Katalyse unter Einstellung des stationären Zustandes von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -J'-Seite her, so scheint mir nichts der prinzipiellen Möglichkeit entgegenzustehen,

$\text{H}_2\text{O}_2$  gleicherweise durch Jod zu katalysieren unter selbsttätiger Schaffung des »katalytischen Gleichgewichtes« von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{J}_2$ -Seite her.

In meiner mehrfach zitierten kinetischen Abhandlung sind einige unter Ausschluß eines Jodidzusatzes durchgeführte Versuche (Tab. 131 bis 133) mitgeteilt, welche zeigen, wie sich in vor auszusehender Weise der zeitliche Reaktionsverlauf mit wachsender  $\text{H}^{\cdot}$ -Konzentration verlangsamt, wodurch notwendig ein Vorrücken des Eintrittes der Katalysebedingung  $dx_1 = dx_2$  gegen Reaktionsanfang hin verknüpft sein muß. Es müßte daher prinzipiell möglich sein, diesen Katalysebeginn auch in jodidfreien, aber jodhaltigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen durch geeigneten Säurezusatz willkürlich nahe an den Reaktionsbeginn zu verlegen — unter praktisch verschwindendem Verbrauch von Jod —, d. h. Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Säure durch Jod zu katalysieren.

Die Berechnung der hierzu jeweils erforderlichen  $\text{H}^{\cdot}$ -Konzentration ist auf Grund des l. c. erbrachten Versuchsmaterials nicht eindeutig durchzuführen, da, wie daselbst ausführlich erörtert ist, sich die Kinetik der Reaktion (1) bei so minimalen  $\text{J}^{\cdot}$ -Konzentrationen, wie sie hier in Betracht kämen, der exakteren Einsicht entzieht.<sup>1</sup>

Sollen andererseits diese letzteren, um den Charakter der Jodkatalyse möglichst rein hervortreten zu lassen, analytisch gar nicht faßbar sein, so müßten derartige Katalysen, deren Verlauf natürlich gleichfalls durch die Geschwindigkeitskonstante  $2.0 \cdot 78 \cdot [\text{J}^{\cdot}]$  gegeben wäre, ganz außerordentlich langsam verlaufen. Immerhin scheint es mir mit Rücksicht auf die entscheidende Rolle, die das Jod, wiewohl nur in minimaler Menge vorhanden, für die wichtigste und bekannteste der katalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzungen, jene durch Jodionen,

---

<sup>1</sup> Anmerkung während der Korrektur: Inzwischen unternommene Versuche zur Verwirklichung derartiger Jodkatalysen des Wasserstoffsperoxyds ergaben, daß, soweit ich bisher sehe, der angestrebte Effekt überdeckt wird durch eine unter den erforderlichen extremen Verhältnissen eintretende, meines Wissens neuartige Reaktion zwischen Jod und Wasserstoffsperoxyd, über die gesondert berichtet werden soll; ich bitte, diesen Gegenstand mich mir vorbehalten zu lassen.

spielt, nicht überflüssig, gewissermaßen an dem prinzipiell möglichen Gegenstück zu dieser Jodionenkatalyse, der Jodkatalyse, die Wirksamkeit des Jods als Wasserstoffsuperoxydkatalysator durch obigen Hinweis besonders sinnfällig aufzuzeigen. Könnten doch alle diese in ihrem »Substrat« und den »Katalysator«-Konzentrationen so verschiedenartigen, in ihrem Mechanismus und ihrem Zeitgesetze aber völlig übereinstimmenden Jod-Jodionen-Katalysen des Wasserstoffsuperoxyds mit gleichem Rechte und mit gleichem Umfange, mit dem sie als Jodionenkatalysen gelten, auch als Jodkatalysen bezeichnet werden.

### Zusammenfassung.

1. Aus Grund der (in der Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 95 [1920], 513, zur Veröffentlichung gelangenden) Untersuchung über die Kinetik der Wasserstoffsuperoxyd-Jod-Reaktion werden die Bedingungen für Eintritt der Jod-Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds formuliert und der bezügliche Zusammenhang an der Hand des in der genannten Publikation sowie in einer früheren Mitteilung des Verfassers (Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 14 [1908], 598) enthaltenen Versuchsmaterials geprüft.

2. Für den speziellen Fall dieser Katalyse, der Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds, werden an einem gegebenen Beispiel die Lage des sich selbsttätig einstellenden »katalytischen Gleichgewichtes« und die zu dieser Einstellung führenden zeitlichen Verhältnisse berechnet und diskutiert.

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden, die Kinetik der Wasserstoffsuperoxyd-Jod-Reaktion betreffenden Untersuchungen wurden zu überwiegendem Teile aus Mitteln durchgeführt, die mir seitens der Akademie der Wissenschaften aus den Erträgen des Scholz-Legats gewährt worden waren; hierfür der Akademie auch an dieser Stelle wärmstens zu danken, ist mir willkommene Pflicht.

---