

Die Zersetzung von Persulfaten in wässriger Lösung

Von

Anton Kailan und Eugen Leisek

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1923)

A. Die Zersetzung in ursprünglich schwach saurer, neutraler oder alkalischer Lösung bei 99·4°.

a) Die Versuchsanordnung und die Versuchsserien.

Die Versuchsanordnung war die von Kailan und Olbrich¹ beschriebene. Bei den Versuchsserien² Nr. 1—6 wurden je 10·032 cm³, bei Nr. 7—52 je 5·016 cm³ in die dort erwähnten Druckeprouvetten gefüllt. Das verwendete Kaliumpersulfat wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert und hatte, jodometrisch bestimmt, einen Gehalt von 99·64% Persulfat, der Rest bestand aus Sulfat, das Natriumpersulfat hatte an diesem, ferner an saurem und neutralem Sulfat bei Nr. 1—10 91·16%, 0·57%, 8·27%, bei Nr. 11—30 91·75%, 0·51%, 7·74%, bei Nr. 31—40 und 50 92·12%, 0·42% und 7·46%.

Der jeweilige Barometerstand wurde während der Versuche immer von 3 zu 3 Stunden abgelesen. Die Eprouvetten wurden nach einem Zeitraume von je 5 Minuten aus dem Wasserbad herausgenommen, ihr Inhalt mit Wasser verdünnt und mit Methylorange als Indikator mit Natronlauge titriert. Die Anzahl der davon für die nach t Stunden, bzw. bei vollständigem Zerfall entstandene Hydrosulfatmenge verbrauchten Kubikzentimeter findet sich unter x , bzw. a ; k ist die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Zeit in Stunden und Briggsche Logarithmen berechnete Geschwindigkeitskonstante, t_1 und x_1 beziehen sich auf die 5 Minuten nach dem Einsenken der gefüllten Druckeprouvetten in das siedende Wasserbad gemachten Bestimmungen, von denen ab stets gerechnet wurde. A , B , C , D sind die Konzentrationen des Persulfats, des Alkalisulfats, des Katalysators und des Alkalyhydrosulfats in Grammäquivalenten — nur bei Phosphorsäure, den Phosphaten und den Hydrosulfaten in Molen — pro Liter bei Zimmertemperatur zu Versuchsbeginn, wobei die obigen Analysen berücksichtigt wurden. Als Mittelwert wurde durchwegs das arithmetische Mittel unter A_m , B_m , D_m , C_m , D_m angegeben.

Die verwendete Natronlauge war bei den Versuchen Nr. 1 und 2 0·1021 n., bei Nr. 3 und 4 0·04843 n. und bei Nr. 5—52 0·05489 n.

I. Natriumpersulfat ohne Zusätze.

Tabelle 1.

$$A = 0\cdot2104$$

$$B = 0\cdot0320$$

Tabelle 2.

$$A = 0\cdot2104$$

$$B = 0\cdot0320$$

¹ Wien. Akad. Ber., II b, 135, 423, (1926).

² Alle in den Abschnitten A und B mitgeteilten Versuchsserien wurden von Eugen Leisek ausgeführt.

(Zu Tabelle 1.)

$D = 0.0013$	$a = 20.67$	
	$a - x_1 = 13.70$	
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	11.00	1.15
0.167	8.64	1.20
0.250	7.04	1.16
0.333	5.30	1.24
0.417	5.20	1.01

Mittelwert 1.15

$$A_m = 0.1076 \quad D_m = 0.1041$$

Tabelle 3.

$A = 0.1209$	$a = 25.04$	
$B = 0.0184$	$a - x_1 = 18.20$	
$D = 0.0007$		
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	14.00	1.37
0.167	11.10	1.29
0.250	8.30	1.36
0.333	6.65	1.36
0.417	4.60	1.43

Mittelwert 1.36

$$A_m = 0.0657 \quad D_m = 0.0559$$

Tabelle 5.

$A = 0.0584$	$a = 10.67$	
$B = 0.0089$	$a - x_1 = 7.90$	
$D = 0.0003$		
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	6.00	1.43
0.167	4.28	1.59
0.250	3.00	1.68
0.333	1.95	1.82
0.417	1.80	1.54

Mittelwert 1.61

$$A_m = 0.0310 \quad D_m = 0.0278$$

(Zu Tabelle 2.)

$D = 0.0013$	$a = 20.67$	
	$a - x_1 = 13.83$	
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	11.10	1.14
0.167	8.72	1.19
0.250	7.00	1.18
0.333	5.31	1.25
0.417	4.80	1.10

Mittelwert 1.17

$$A_m = 0.1084 \quad D_m = 0.1033$$

Tabelle 4.

$A = 0.1209$	$a = 25.04$	
$B = 0.0184$	$a - x_1 = 18.35$	
$D = 0.0007$		
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	14.00	1.40
0.167	10.55	1.44
0.250	8.30	1.37
0.333	6.25	1.40
0.417	4.47	1.47

Mittelwert 1.41

$$A_m = 0.0652 \quad D_m = 0.0564$$

Tabelle 6.

$A = 0.0584$	$a = 10.67$	
$B = 0.0089$	$a - x_1 = 7.73$	
$D = 0.0003$		
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	5.50	1.78
0.167	4.13	1.63
0.250	3.58	1.34
0.333	2.75	1.35
0.417	1.40	1.78

Mittelwert 1.57

$$A_m = 0.0307 \quad D_m = 0.0281$$

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat ohne Zusätze.

Nr.	1	2	3	4	5	6
$A \cdot 10^4$	2104	2104	1209	1209	584	584
k	1.15	1.17	1.36	1.41	1.61	1.57
Temp.	99.43°	99.46°	99.49°	99.44°	99.39°	99.33°
k red. auf 99.44°	1.15	1.17	1.35	1.41	1.62	1.59
$B \cdot 10^4$	318	318	184	184	89	89
$A_m \cdot 10^4$	1074	1084	657	652	310	307
$D_m \cdot 10^4$	1043	1033	559	564	278	281

II. Natriumpersulfatlösungen mit Zusatz von Natriumhydro-
sulfat.

Tabelle 7.

$A = 0.1165$		
$B = 0.0177$		
$D = 0.1919$	$a = 10.65$	
	$a - x_1 = 6.22$	
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	4.86	1.29
0.167	4.00	1.15
0.250	2.90	1.32
0.333	2.37	1.26
0.417	2.25	1.06

Mittelwert 1.21

$$A_m = 0.519 \quad D_m = 0.2565$$

Tabelle 8.

$A = 0.1165$		
$B = 0.0177$		
$D = 0.1919$	$a = 10.65$	
	$a - x_1 = 6.00$	
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	4.80	1.17
0.167	3.78	1.21
0.250	3.05	1.18
0.333	2.42	1.18
0.417	2.00	1.14

Mittelwert 1.17

$$A_m = 0.0504 \quad D_m = 0.2580$$

Tabelle 9.

$A = 0.1167$		
$B = 0.0177$		
$D = 0.0911$	$a = 10.67$	
	$a - x_1 = 7.92$	
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	6.22	1.27
0.167	4.92	1.24
0.250	3.52	1.41
0.333	2.77	1.37
0.417	2.00	1.43

Mittelwert 1.34

$$A_m = 0.0645 \quad D_m = 0.1433$$

Tabelle 10.

$A = 0.1165$		
$B = 0.1777$		
$D = 0.0911$	$a = 10.65$	
	$a - x_1 = 8.80$	
$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	7.00	1.20
0.167	5.35	1.30
0.250	4.10	1.33
0.333	3.10	1.36
0.417	2.15	1.47

Mittelwert 1.33

$$A_m = 0.0719 \quad D_m = 0.1357$$

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat mit Zu-
satz von Natriumhydro-sulfat.

Nr.	7	8	9	10
$A \cdot 10^4$	1165	1165	1167	1165
$D \cdot 10^4$	1919	1919	911	911
k	1.21	1.17	1.34	1.33
Temp.	99.48°	99.43°	99.46°	99.45°
k red. auf 99.44°	1.20	1.17	1.34	1.33
$B \cdot 10^4$	177	177	177	177
$A_m \cdot 10^4$	519	504	645	719
$D_m \cdot 10^4$	2565	2580	1433	1357

III. Natriumpersulfatlösungen mit Zusatz von Natriumsulfat.

Tabelle 11.

$A = 0.1012$	
$B = 0.2151$	
$D = 0.0005$	$a = 9.25$
	$a - x_1 = 7.09$

Tabelle 12.

$A = 0.1012$	
$B = 0.2151$	
$D = 0.0005$	$a = 9.25$
	$a - x_1 = 6.79$

(Zu Tabelle 11.)

$t-t_1$	$a-k$	k
0·083	5·60	1·23
0·167	4·60	1·13
0·250	4·00	0·99
0·333	3·60	0·88
0·417	2·80	0·97

Mittelwert 1·04

$$A_m = 0·0612 \quad D_m = 0·0405$$

(Zu Tabelle 12.)

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·60	1·01
0·167	4·60	1·02
0·250	3·65	1·08
0·333	2·92	1·10
0·417	2·31	1·12

Mittelwert 1·07

$$A_m = 0·0580 \quad D_m = 0·0437$$

Tabelle 13.

$A = 0·1023$	
$B = 0·1250$	
$D = 0·0005$	$a = 9·35$
	$a-x_1 = 7·72$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	6·20	1·14
0·167	5·02	1·12
0·250	3·97	1·16
0·333	3·47	1·04
0·417	2·57	1·15

Mittelwert 1·12

$$A_m = 0·0657 \quad D_m = 0·0371$$

Tabelle 14.

$A = 0·1023$	
$B = 0·1250$	
$D = 0·0005$	$a = 9·35$
	$a-x_1 = 7·62$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	6·00	1·25
0·167	5·02	1·08
0·250	4·07	1·09
0·333	3·12	1·16
0·417	2·39	1·21

Mittelwert 1·16

$$A_m = 0·0643 \quad D_m = 0·0386$$

Tabelle 15.

$A = 0·1165$	
$B = 0·0692$	
$D = 0·0006$	$a = 10·65$
	$a-x_1 = 6·47$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·04	1·30
0·167	3·90	1·31
0·250	3·02	1·32
0·333	2·80	1·09
0·417	2·30	1·08

Mittelwert 1·22

$$A_m = 0·0541 \quad D_m = 0·0630$$

Tabelle 16.

$A = 0·1165$	
$B = 0·0692$	
$D = 0·0006$	$a = 10·65$
	$a-x_1 = 6·65$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·25	1·24
0·167	4·12	1·25
0·250	3·30	1·22
0·233	2·80	1·13
0·417	2·40	1·06

Mittelwert 1·18

$$A_m = 0·0559 \quad D_m = 0·0612$$

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat und Natriumsulfat.

Nr.	11	12	13	14	15	16
$A \cdot 10^4$	1012	1012	1023	1023	1165	1165
k	1·04	1·07	1·12	1·16	1·22	1·18
Temp.	99·44°	99·42°	99·39°	99·42°	99·46°	99·39°
k red. auf 99·44°	1·04	1·07	1·13	1·16	1·22	1·19
$B \cdot 10^4$	2151	2151	1250	1250	692	692
$A_m \cdot 10^4$	612	580	657	643	541	559
$D_m \cdot 10^4$	405	437	371	386	630	612

IV. Natriumpersulfatlösungen mit Zusatz von Natriumnitrat.

Tabelle 17.

$A = 0.1247$
 $C = 0.0537$
 $B = 0.0176$
 $D = 0.0007$

$a = 11.39$
 $a - x_1 = 9.60$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	7.10	1.58
0.167	5.51	1.44
0.250	4.12	1.47
0.333	3.05	1.50
0.417	2.29	1.50

Mittelwert 1.50

$A_m = 0.0767$ $D_m = 0.0487$

Tabelle 18.

$A = 0.1262$
 $C = 0.0537$
 $B = 0.0178$
 $D = 0.0007$

$a = 11.53$
 $a - x_1 = 9.40$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	7.00	1.54
0.167	5.45	1.42
0.250	3.86	1.54
0.333	3.14	1.43
0.417	2.40	1.42

Mittelwert 1.47

$A_m = 0.0756$ $D_m = 0.0513$

Tabelle 19.

$A = 0.1262$
 $C = 0.1078$
 $B = 0.0178$
 $D = 0.0007$

$a = 11.53$
 $a - x_1 = 9.00$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	6.60	1.62
0.167	4.91	1.58
0.250	3.72	1.54
0.333	2.73	1.56
0.417	2.40	1.38

Mittelwert 1.53

$A_m = 0.0718$ $D_m = 0.0551$

Tabelle 20.

$A = 0.1103$
 $C = 0.1078$
 $B = 0.0156$
 $D = 0.0006$

$a = 10.08$
 $a - x_1 = 8.06$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	6.20	1.38
0.167	4.26	1.66
0.250	3.05	1.69
0.333	2.47	1.54
0.417	1.86	1.53

Mittelwert 1.56

$A_m = 0.0637$ $D_m = 0.0472$

Tabelle 21.

$A = 0.1208$ $B = 0.0170$
 $C = 0.1903$ $D = 0.0007$

$a = 11.04$ $a - x_1 = 7.77$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	5.45	1.85
0.167	4.10	1.66
0.250	3.31	1.48
0.333	2.73	1.36
0.417	1.69	1.59

Mittelwert 1.59

$A_m = 0.0616$

$D_m = 0.0599$

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat und Natriumnitrat.

Nr.	10	18	19	20	21
$A \cdot 10^4$	1247	1262	1262	1103	1208
$C \cdot 10^4$	537	537	1078	1078	1903

Nr.	10	18	19	20	21
<i>k</i>	1·50	1·47	1·53	1·56	1·59
Temp.	99·40°	99·38°	99·38°	99·41°	99·37°
<i>k</i> red. auf 99·4°	1·51	1·48	1·54	1·56	1·60
<i>B</i> · 10 ⁴	176	178	178	156	170
<i>A_m</i> · 10 ⁴	767	756	718	637	616
<i>D_m</i> · 10 ⁴	487	513	551	472	599

V. Natriumpersulfatlösungen mit Zusatz von Natronlauge.

Tabelle 22.

$$A = 0\cdot1165$$

$$C = 0\cdot0493$$

$$B = 0\cdot0171$$

$$B_m = 0\cdot1157^3 \quad a = 10\cdot65$$

$$a - x_1 = 8\cdot05$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	6·20	1·36
0·167	4·31	1·62
0·250	2·95	1·75
0·333	2·05	1·78
0·417	1·82	1·56

Mittelwert 1·61

$$A_m = 0\cdot0631 \quad D_m = 0\cdot0041$$

Tabelle 23.

$$A = 0\cdot1165$$

$$C = 0\cdot0493$$

$$B = 0\cdot0171$$

$$B_m = 0\cdot1157 \quad a = 10\cdot65$$

$$a - x_1 = 8\cdot05$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	5·90	1·63
0·167	4·49	1·52
0·250	3·10	1·66
0·333	2·11	1·75
0·417	1·65	1·65

Mittelwert 1·64

$$A_m = 0\cdot0629 \quad D_m = 0\cdot0043$$

Tabelle 24.

$$A = 0\cdot1165$$

$$C = 0\cdot0493$$

$$B = 0\cdot0171$$

$$B_m = 0\cdot1157 \quad a = 10\cdot65$$

$$a - x_1 = 7\cdot80$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	6·05	1·33
0·167	4·21	1·61
0·250	3·10	1·60
0·333	1·95	1·81
0·417	1·86	1·50

Mittelwert 1·57

$$A_m = 0\cdot0613 \quad D_m = 0\cdot0059$$

Tabelle 25.

$$A = 0\cdot1166$$

$$C = 0\cdot1108 \quad C_m = 0\cdot0622$$

$$B = 0\cdot0171$$

$$B_m = 0\cdot1143 \quad a = 10\cdot65$$

$$a - x_1 = 8\cdot80$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	6·10	1·92
0·167	4·55	1·72
0·250	3·36	1·67
0·333	2·64	1·57
0·417	1·61	1·77

Mittelwert 1·73

$$A_m = 0\cdot0680$$

Tabelle 26.

$$A = 0\cdot1166$$

$$C = 0\cdot1108 \quad C_m = 0\cdot0590$$

$$B = 0\cdot0171$$

$$B_m = 0\cdot1207 \quad a = 10\cdot65$$

$$a - x_1 = 8\cdot40$$

Tabelle 27.

$$A = 0\cdot1187$$

$$C = 0\cdot1917 \quad C_m = 0\cdot1353$$

$$B = 0\cdot0174$$

$$B_m = 0\cdot1302 \quad a = 10\cdot85$$

$$a - x_1 = 8\cdot25$$

³ Die B_m , C_m und D_m sind hier und bei den folgenden Tabellen mit Berücksichtigung des durch die Reaktion zwischen NaOH und NaHSO₄ verschwundenen Hydrosulfats, bzw. entstandenen Sulfats berechnet.

(Zu Tabelle 26.)

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·95	1·81
0·167	4·30	1·74
0·250	3·24	1·65
0·333	2·51	1·58
0·417	1·24	1·99

Mittelwert 1·75

$$A_m = 0·0648$$

(Zu Tabelle 27.)

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·55	2·07
0·167	3·94	1·92
0·250	2·80	1·88
0·333	1·96	1·88
0·417	1·61	1·70

Mittelwert 1·89

$$A_m = 0·0623$$

Tabelle 28.

$$A = 0·1187$$

$$C = 0·1917 \quad C_m = 0·1361$$

$$B = 0·0174$$

$$B_m = 0·1286$$

$$a = 10·85$$

$$a-x_1 = 8·35$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·65	2·05
0·167	4·36	1·69
0·240	2·74	1·94
0·333	1·90	1·93
0·417	1·41	1·85

Mittelwert 1·89

$$A_m = 0·0631$$

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat und Natronlauge.

Nr.	22	23	24	25	26	27	28
$A \cdot 10^4$	1165	1165	1165	1166	1166	1187	1187
$C \cdot 10^4$	493	493	493	1108	1108	1917	1917
k	1·61	1·64	1·57	1·73	1·75	1·89	1·89
Temp.	99·42°	99·48°	99·46°	99·46°	99·49°	99·48°	99·48°
k red. auf 99·44°	1·61	1·63	1·57	1·73	1·74	1·88	1·88
$B \cdot 10^4$	171	171	171	171	171	174	174
$B_m \cdot 10^4$	664	664	664	651	689	738	730
$A_m \cdot 10^4$	631	629	613	680	648	623	631
$D_m \cdot 10^4$	41	43	59	—	—	—	—

 $D_m \dots$ unter Berücksichtigung des durch die zugesetzte Lauge absorbierten Hydrosulfats.

VI. Natriumpersulfatlösungen mit Zusatz von Phosphorsäure.

Tabelle 29.

$$A = 0·1165$$

$$C = 0·050$$

$$B = 0·0164$$

$$D = 0·0006$$

$$a = 10·65$$

$$a-x_1 = 8·25$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·95	1·71
0·167	4·55	1·54
0·250	3·40	1·54
0·333	2·45	1·58

Tabelle 30.

$$A = 0·1165$$

$$C = 0·1046$$

$$B = 0·0164$$

$$D = 0·0006$$

$$a = 10·65$$

$$a-x_1 = 8·70$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	6·55	1·48
0·167	4·74	1·58
0·250	3·26	1·70
0·333	2·35	1·70

(Zu Tabelle 29.)

$t-t_1$	$a-x$	k
0·417	2·20	1·38
Mittelwert 1·55		
$A_m = 0·0653$	$D_m = 0·0518$	

(Zu Tabelle 30.)

$t-t_1$	$a-x$	k
0·417	1·80	1·64
Mittelwert 1·62		
$A_m = 0·0681$	$D_m = 0·0490$	

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat und Phosphorsäure.

Nr.	29	30	Nr.	29	30
$A \cdot 10^4$	1165	1165	$k_{\text{red. auf } 99 \cdot 44^\circ}$	1·55	1·63
$C \cdot 10^4$	503	1046	$B \cdot 10^4$	164	164
k	1·55	1·62	$A_m \cdot 10^4$	653	681
Temp.	99·42	99·39	$D_m \cdot 10^4$	518	490

VII. Natriumpersulfatlösungen mit Zusatz von Dinatriumphosphat.

Tabelle 31.

	$t-t_1$	$a-x$	k
$A = 0·1248$	0·083	7·21	1·22
$C = 0·1005, C_m = 0·0476,$ NaH_2PO_4 (im Mittel) 0·0529	0·167	5·01	1·55
	0·250	3·82	1·51
$B = 0·0169$	0·333	2·79	1·54
$D = 0·0006^4$ $a = 11·40$	0·417	2·00	1·57
Mittelwert 1·48			
$A_m = 0·0725$			

Tabelle 32.

$A = 0·1248$
$C = 0·1005, C_m = 0·0490$
$B = 0·0169,$
NaH_2PO_4 (im Mittel) 0·0515
$D = 0·0006^4$ $a = 11·40$
$a-x_1 = 9·15$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	6·65	1·66
0·167	4·80	1·68
0·250	4·29	1·32
0·333	3·71	1·18
0·417	2·40	1·40

Mittelwert 1·45
 $A_m = 0·0739$

Tabelle 33.

$A = 0·1165$
$C = 0·2198, C_m = 0·1679$
$B = 0·0158,$
NaH_2PO_4 (im Mittel) 0·0519
$D = 0·0005$ $a = 10·65$
$a-x_1 = 8·15$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	6·14	1·48
0·167	4·56	1·51
0·250	3·25	1·60
0·333	2·45	1·57
0·417	2·20	1·37

Mittelwert 1·51
 $A_m = 0·0650$

Tabelle 34.

	$t-t_1$	$a-x$	k
$A = 0·1165$	0·083	6·24	1·59
$C = 0·2198, C_m = 0·1697,$ NaH_2PO_4 (im Mittel)	0·167	4·50	1·64
0·0501	0·250	3·25	1·66
$B = 0·0158$ $a = 10·65$	0·333	2·66	1·51
$D = 0·0005$ $a-x_1 = 8·45$	0·417	2·41	1·31

Mittelwert 1·54
 $A_m = 0·0669$

⁴ Die Reaktion $\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ muß praktisch vollständig verlaufen wegen des bedeutenden Überschusses von Na_2HPO_4 über NaHSO_4 ; daher ist $D = 0$; obiger Wert für D gibt nur die Konzentration des vor Zusatz von Na_2HPO_4 vorhandenen NaHSO_4 an.

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat und Dinatriumphosphat.

Nr.	31	32	33	34
$A \cdot 10^4$	1248	1248	1165	1165
$C \cdot 10^4$	1005	1005	2198	2198
k	1·48	1·45	1·51	1·54
Temp.	99·43°	99·39°	99·38°	99·42°
k red. auf 99·44°	1·48	1·46	1·52	1·54
$B \cdot 10^4$	169	169	158	158
$A_m \cdot 10^4$	725	739	650	669
$B_m \cdot 10^4$	529	515	519	501

VIII. Natriumpersulfatlösungen mit Zusatz von Trinatriumphosphat⁵.

Tabelle 35.

$A = 0 \cdot 1243$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 0 \cdot 0087$
$C = 0 \cdot 0497$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0 \cdot 0410$
$B = 0 \cdot 0169$	
$D = 0 \cdot 0006$	
$A_m = 0 \cdot 0665$	$a = 11 \cdot 36$
$B_m = 0 \cdot 1337$	$a - x_1 = 8 \cdot 35$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	6·40	1·40
0·167	4·71	1·49
0·250	3·42	1·55
0·353	2·65	1·50
0·417	1·89	1·55

Mittelwert 1·50

Tabelle 36.

$A = 0 \cdot 1261$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 0 \cdot 0051$
$C = 0 \cdot 0497$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0 \cdot 0442$
$B = 0 \cdot 0171$	
$D = 0 \cdot 0006$	
$A_m = 0 \cdot 0719$	$a = 11 \cdot 53$
$B_m = 0 \cdot 1237$	$a - x_1 = 9 \cdot 00$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	6·61	1·62
0·167	5·00	1·53
0·250	3·99	1·41
0·333	2·85	1·50
0·417	2·14	1·50

Mittelwert 1·51

Tabelle 37.

$A = 0 \cdot 1261$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 0 \cdot 0213$
$C = 0 \cdot 0497$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0 \cdot 0284$
$B = 0 \cdot 0171$	
$D = 0 \cdot 0006$	
$A_m = 0 \cdot 0557$	$a = 11 \cdot 53$
$B_m = 0 \cdot 1591$	$a - x_1 = 8 \cdot 80$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	6·81	1·34
0·167	4·90	1·52
0·250	3·79	1·46
0·333	2·74	1·53
0·417	2·10	1·49

Mittelwert 1·47

Tabelle 38.

$A = 0 \cdot 1248$	
$C = 0 \cdot 0911$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0 \cdot 0510$ (0·0867)
$B = 0 \cdot 0169$	$\text{Na}_3\text{PO}_4 = 0 \cdot 0401$ (0·0044)
$D = 0 \cdot 0006$	
$A_m = 0 \cdot 0744$	$a = 11 \cdot 40$
$B_m = 0 \cdot 1189$	$a - x_1 = 9 \cdot 50$ ($\text{NaOH} = 0 \cdot 0357$)

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	6·59	1·92
0·167	5·20	1·57
0·250	3·91	1·54
0·333	2·70	1·64
0·417	2·09	1·58

Mittelwert 1·65

⁵ Die eingeklammerten Zahlen geben die unter Berücksichtigung der Hydrolyse des Na_3PO_4 berechneten Mittelwerte.

Tabelle 39.

$A = 0.1259$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 0.0577$
$C = 0.0911$	(0.0884)
$B = 0.0171$	$\text{Na}_3\text{PO}_4 = 0.0334$
$D = 0.0006$	(0.0027)
$A_m = 0.0688$	($\text{NaOH} = 0.0307$)
$B_m = 0.1325$	$a = 11.50$
	$a - x_1 = 8.80$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	6.30	1.75
0.167	4.75	1.60
0.250	3.41	1.65
0.333	2.50	1.64
0.417	1.92	1.58

Mittelwert 1.64

Tabelle 40.

$A = 0.1249$	$\text{Na}_3\text{HPO}_4 = 0.0565$
$C = 0.2109$	(0.1105)
$B = 0.0169$	$\text{Na}_3\text{PO}_4 = 0.1544$
$D = 0.0006$	(0.1004)
$A_m = 0.0690$	($\text{NaOH} = 0.0540$)
$B_m = 0.2299$	$a = 11.41$
	$a - x = 9.02$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	6.34	1.84
0.167	4.82	1.63
0.250	3.12	1.85
0.333	1.89	2.04
0.417	1.70	1.74

Mittelwert 1.82

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat und Trinatriumphosphat.

Nr.	35	36	37	38	39	40
$A \cdot 10^4$	1243	1261	1260	1248	1259	1249
$C \cdot 10^4$	497	497	497	911	911	2109
k	1.50	1.51	1.47	1.65	1.64	1.82
Temp.	99.42°	99.43°	99.39°	99.43°	99.42°	99.47°
k red. auf 99.44°	1.50	1.51	1.48	1.65	1.64	1.81
$A_m \cdot 10^4$	665	719	557	744	688	690
$B_m \cdot 10^4$	1337	1267	1591	1189	1325	2299
Im Mittel $\left[\begin{array}{l} \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 10^4 \\ \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10^4 \\ \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10^4 \\ (\text{NaOH} \cdot 10^4) \end{array} \right.$	87	51	213	—	—	—
	410	442	284	510 (867)	577 (884)	565 (1105)
	—	—	—	401 (44)	334 (27)	1544 (1004)
	—	—	—	(357)	(307)	(540)

IX. Kaliumpersulfatlösungen ohne Zusätze.

Tabelle 41.

$A = 0.1097$
$A_m = 0.0471$
$D_m = 0.0626$
$a = 10.03$
$a - x_1 = 5.68$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	4.55	1.16
0.167	3.36	1.36
0.250	2.79	1.24
0.333	2.18	1.25
0.417	1.60	1.32

Mittelwert 1.27

X. Kaliumpersulfatlösungen mit Zusatz von Kaliumnitrat.

Tabelle 42.

$A = 0.1148$
$C = 0.2201$
$A_m = 0.0574$
$D_m = 0.0574$
$a = 10.50$
$a - x_1 = 7.18$

Tabelle 43.

$A = 0.1148$
$C = 0.2201$
$A_m = 0.0639$
$D_m = 0.0509$
$a = 10.50$
$a - x_1 = 8.03$

(Zu Tabelle 42.)

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·20	1·69
0·167	4·11	1·45
0·250	3·19	1·41
0·333	2·35	1·46
0·417	1·89	1·39

Mittelwert 1·48

(Zu Tabelle 43.)

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·99	1·53
0·167	4·21	1·68
0·250	3·43	1·48
0·333	2·64	1·45
0·417	2·22	1·34

Mittelwert 1·50

Tabelle 44.

$$\begin{aligned}
 A &= 0·1043 \\
 C &= 0·2946 \\
 A_m &= 0·0507 \\
 D_m &= 0·0536 \quad a = 9·53 \\
 &\quad a-x_1 = 6·35
 \end{aligned}$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	4·74	1·53
0·167	3·40	1·62
0·250	2·39	1·70
0·333	2·16	1·40
0·417	1·65	1·40

Mittelwert 1·53

Tabelle 45.

$$\begin{aligned}
 A &= 0·1043 \\
 C &= 0·2946 \\
 A_m &= 0·0402 \\
 D_m &= 0·0641 \quad a = 9·53 \\
 &\quad a-x_1 = 5·07
 \end{aligned}$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	3·65	1·72
0·167	2·70	1·64
0·250	2·26	1·41
0·333	1·42	1·66
0·417	1·20	1·50

Mittelwert 1·59

Zusammenstellung der Versuche mit Kaliumpersulfat und Kaliumnitrat.

Nr.	42	43	44	45
$A \cdot 10^4$	1148	1148	1043	1043
$C \cdot 10^4$	2201	2201	2946	2946
k	1·48	1·50	1·53	1·59
Temp.	99·48°	99·49°	99·49°	99·47°
k red. auf 99·44°	1·47	1·49	1·52	1·58
$A_m \cdot 10^4$	574	639	507	402
$D_m \cdot 10^4$	574	509	536	641

XI. Kaliumpersulfatlösungen mit Zusatz von Kalilauge.

Tabelle 46.

$$\begin{aligned}
 A &= 0·1097 \\
 C &= 0·2083 \\
 A_m &= 0·0700 \\
 B_m &= 0·0794 \\
 C_m &= 0·1686 \quad a = 10·03 \\
 &\quad a-x_1 = 8·95
 \end{aligned}$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	6·24	1·88
0·167	4·66	1·70
0·250	3·75	1·51
0·333	2·75	1·54
0·417	1·60	1·80

Mittelwert 1·69

Tabelle 47.

$$\begin{aligned}
 A &= 0·1097 \\
 C &= 0·2083 \\
 A_m &= 0·0654 \\
 B_m &= 0·0886 \\
 C_m &= 0·1640 \quad a = 10·03 \\
 &\quad a-x_1 = 8·40
 \end{aligned}$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·89	1·85
0·167	4·25	1·77
0·250	3·36	1·59
0·333	2·14	1·78
0·417	2·00	1·50

Mittelwert 1·70

Tabelle 48.

$$\begin{aligned}
 A &= 0\cdot1149 \\
 C &= 0\cdot2903 \\
 A_m &= 0\cdot0561 \\
 B_m &= 0\cdot1176 \\
 C_m &= 0\cdot2315
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 a &= 10\cdot50 \\
 a-x_1 &= 7\cdot40
 \end{aligned}$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·28	1·76
0·167	3·44	1·99
0·250	2·71	1·74
0·333	1·70	1·92
0·417	1·12	1·97

Mittelwert 1·88

Tabelle 49.

$$\begin{aligned}
 A &= 0\cdot1149 \\
 C &= 0\cdot2903 \\
 A_m &= 0\cdot0540 \\
 B_m &= 0\cdot1218 \\
 C_m &= 0\cdot2294
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 a &= 10\cdot50 \\
 a-x_1 &= 7\cdot05
 \end{aligned}$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	4·80	2·01
0·167	3·92	1·53
0·250	2·67	1·69
0·333	1·81	1·77
0·417	0·99	2·04

Mittelwert 1·81

Zusammenstellung der Versuche mit Kaliumpersulfat und Kalilauge.

Nr.	46	47	48	49
$A \cdot 10^4$	1097	1097	1149	1149
$C \cdot 10^4$	2083	2083	2903	2903
$C_m \cdot 10^4$	1686	1640	2315	2294
k	1·69	1·70	1·88	1·81
Temp.	99·42°	99·39°	99·41°	99·36°
k red. auf 99·44°	1·69	1·71	1·89	1·83
$B_m \cdot 10^4$	794	886	1176	1218
$A_m \cdot 10^4$	700	654	561	540

XII. Natriumpersulfatlösung mit Zusatz von Kalilauge.

Tabelle 50.

$$\begin{aligned}
 A &= 0\cdot1167 & C_m &= 0\cdot0528 \\
 C &= 0\cdot1046 & A_m &= 0\cdot0649 \\
 B &= 0\cdot0163, \text{ KNaSO}_4 = 0\cdot0518 \text{ Mole} & a &= 10\cdot67 \quad a-x_1 = 8\cdot27
 \end{aligned}$$

$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	6·12	1·58
0·167	4·77	1·43
0·250	3·32	1·58
0·333	2·00	1·85
0·417	1·81	1·59

Mittelwert 1·61

XIII. Kaliumpersulfatlösungen mit Zusatz von Natronlauge.

Tabelle 51.

$$\begin{aligned}
 A &= 0\cdot1206 \\
 C &= 0\cdot1009 \\
 A_m &= 0\cdot0568 \\
 \text{KNaSO}_4 &= 0\cdot0638 \text{ Mole} \\
 C_m &= 0\cdot0371
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 a &= 11\cdot02 \\
 a-x_1 &= 7\cdot22
 \end{aligned}$$

Tabelle 52.

$$\begin{aligned}
 A &= 0\cdot1207 \\
 C &= 0\cdot1078 \\
 A_m &= 0\cdot0598 \\
 \text{KNaSO}_4 &= 0\cdot0609 \text{ Mole} \\
 C_m &= 0\cdot0469
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{aligned}
 a &= 11\cdot03 \\
 a-x_1 &= 7\cdot60
 \end{aligned}$$

(Zu Tabelle 51.)			(Zu Tabelle 52.)		
$t-t_1$	$a-x$	k	$t-t_1$	$a-x$	k
0·083	5·20	1·71	0·083	5·38	1·81
0·167	3·70	1·75	0·167	3·90	1·74
0·250	2·95	1·56	0·250	2·92	1·66
0·333	2·12	1·60	0·333	2·52	1·44
0·417	1·67	1·53	0·417	1·65	1·59
Mittelwert 1·63			Mittelwert 1·65		

Zusammenstellung der Versuche mit Natriumpersulfat und Kalilauge, bzw. Kaliumpersulfat und Natronlauge.

Nr.	50	51	52
$A \cdot 10^4$	1167	1206	1207
$C \cdot 10^4$	1046	1009	1078
$C_m \cdot 10^4$	528	371	459
k	1·61	1·63	1·65
Temp.	99·40°	99·49°	99·48°
k red. auf 99·44°	1·62	1·62	1·64
$B_m \cdot 10^4$	681	638	619
$A_m \cdot 10^4$	649	568	598
$B \cdot 10^4$	163	—	—

b) Die Versuchsergebnisse.

Wie schon Kailan und Olbrich hervorgehoben haben, ergibt sich trotz der Behauptung von Green und Masson⁶, daß die k -Werte nur wenig von der Anfangskonzentration und der Natur des Metalls abhängen, ein deutliches Absinken der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Anfangskonzentration des Kaliumpersulfats, sowie aus den Versuchen von Green und Masson selbst, besonders aber aus denen von Levi und Migliorini⁷, daß Kaliumpersulfat zweifellos langsamer als Natriumpersulfat zerfällt. Beides kann hier bestätigt werden. Man findet für Natriumpersulfat bei $A = 0\cdot05, 0\cdot1, 0\cdot2$; $k = 1\cdot60, 1\cdot38, 1\cdot16$ und diese Werte sind um 2—8% höher als die für das Kaliumpersulfat gemessenen.

Die monomolekularen Koeffizienten zeigen teilweise starke Schwankungen, aber unter 52 Versuchsreihen nur bei zwei (Nr. 10 und 12) ein ununterbrochenes Ansteigen und bei einer (Nr. 27) ein ununterbrochenes Absinken.

Nach Green und Masson bewirkt bei 80° Zusatz von 0·13 Molen NaHSO_4 zu einer ursprünglich 0·257 normalen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung eine Erhöhung der Konstanten um 9%. Hier dagegen wurde durch Zusatz von 0·09 bzw. 0·19 Molen NaHSO_4 zu einer ursprünglich 0·12 normalen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung eine Erniedrigung der k -Werte von 1·38 auf 1·33 bzw. 1·19 beobachtet, also um 4% bzw. 14%. Die Wirkung macht sich somit

⁶ Journ. chem. Soc. London, 97, 2083 (1910).

⁷ Gazz. chim. Ital. 36, II, 99 (1906).

im Gegensatz zu dem Befunde von Green und Masson bei 80° und bei einer doppelt so großen Persulfatkonzentration im gleichen Sinne bemerkbar wie bei den Kaliumsalzen, aber schwächer, denn dort hatte Zusatz von 0·1 Mol NaHSO₄ zu einer ursprünglich 0·1 normalen K₂S₂O₈-Lösung eine Erniedrigung der *k*-Werte von 1·28 auf 1·055 oder um 18% bewirkt. Auch die verzögernde Wirkung des Zusatzes von neutralem Sulfat ist bei den Natriumsulfaten wenigstens etwas kleiner als bei den Kaliumsalzen: Für *A* = 0·1 ermäßigt Zusatz von 0·05, 0·1, 0·2 Äquivalenten Alkalisulfat im ersteren Falle die *k* von 1·38 auf 1·20, 1·14, 1·05, also um 13, 17, 24%, im letzteren von 1·28 auf 1·07, 1·01, 0·96, also um 16, 21, 25%.

Die im Vergleiche zur Wirkung der betreffenden Kaliumsalze schwächere Wirkung von Natrium-Hydrosulfat bzw. Sulfat erklärt sich daraus, daß die Natriumionen den Zerfall der Persulfationen weniger verzögern als die Kaliumionen. Daß die Natriumionen aber diese Reaktion verzögern, erkennt man schon daraus, daß Natriumhydrosulfat verzögernd wirkt, denn wie sich aus den Versuchen von Kailan und Olbrich ergibt, wird ja die beschleunigende Wirkung der H⁺ durch die verzögernde der SO₄²⁻ gerade aufgehoben. Wenn daher nicht die Alkaliionen verzögernd wirkten, müßten die Alkalihydrosulfate, falls man nicht einen Einfluß der ja nur in ganz geringfügiger Konzentration vorhandenen ungespaltenen Molekeln annehmen will, ohne Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit sein.

Die Annahme einer verzögernden Wirkung der Alkaliionen erklärt, wie der eine von uns schon hervorgehoben hat, aber auch, daß die Geschwindigkeitskonstanten mit sinkender Aufgangskonzentration des Persulfats steigen, nicht aber mit fortschreitendem Umsatz. Da nun die verzögernde Wirkung der Natriumionen kleiner als die der Kaliumionen ist, muß dieser Anstieg bei den ersteren kleiner als bei den letzteren sein. Dies trifft auch zu, denn wenn die anfängliche Persulfatkonzentration von 0·2 auf 0·05 Äquivalente pro Liter sinkt, steigen im ersteren Falle die *k*-Werte, wie oben erwähnt, von 1·16 auf 1·60, also um 38%, im letzteren Falle von 1·10 auf 1·57, also um 43%.

Wie schon Green und Masson beobachtet und Kailan und Olbrich bestätigt haben, beschleunigen die NO₃⁻ den Persulfatzerfall. Auch hier findet man, daß Zusatz von 0·05, 0·11, 0·19 Molen Natriumnitrat die *k*-Werte von 1·38 auf 1·48, 1·54 und 1·59 hebt, also um 7, 12 und 15%, Zusatz von 0·22 bzw. 0·29 Molen Kaliumnitrat zu etwa 0·1 normaler Kaliumpersulfatlösung deren Konstanten von 1·28 auf 1·48 bzw. 1·55 oder um 16 bzw. 21% ansteigen läßt. Es ist somit bei gleicher Nitratkonzentration die verhältnismäßige Erhöhung bei den Kalium- und den Natriumsalzen ungefähr gleich groß.

Während Levi und Migliorini bei 41° durch Zusatz von Lauge eine Beschleunigung des Natriumpersulfatzerfalls

beobachtet hatten, fanden Green und Masson bei 80° die Zerfallsgeschwindigkeit durch einen solchen Zusatz praktisch unverändert.

Die Versuche des einen von uns bei 99·4° sowohl mit den Natrium- als auch mit den Kaliumsalzen bestätigen nun den Befund der beiden Italiener: Zusatz von 0·05, 0·11, 0·19 Molen NaOH zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ erhöht die k -Werte von 1·38 auf 1·60, 1·73, 1·88 oder um 17, 25, 36%, Zusatz von 0·21 bzw. 0·29 Molen KOH zu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ erhöht die k -Werte von 1·28 auf 1·70, bzw. 1·86, somit um 33 bzw. 45%. Es ist also die Erhöhung bei den Kaliumsalzen eher schwächer als bei den Natriumsalzen, was sich daraus erklärt, daß, wie schon erwähnt, die Kaliumionen stärker verzögern als die Natriumionen.

Bei den Versuchen mit Laugenzusatz sollten aus zweifachem Grunde die Geschwindigkeitskoeffizienten mit wachsendem Umsatz sinken, denn einerseits verschwinden die beschleunigend wirkenden Hydroxylionen, andererseits entstehen die verzögernd wirkenden SO_4^{--} , deren Einfluß, da die gleichzeitig entstehenden Wasserstoffionen ja durch die Hydroxylionen beseitigt werden, hier nicht kompensiert wird.

Das Fehlen einer verzögernden Wirkung der SO_4^{--} deutet vielleicht darauf hin, daß eine solche nur aufwärts von einer bestimmten Mindestkonzentration der Wasserstoffionen auftritt. Das Fehlen eines absteigenden Ganges trotz Abnahme der Hydroxylionenkonzentration dürfte teilweise darauf zurückzuführen sein, daß die durch letztere tatsächlich bewirkte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit neben den durch die Versuchsfehler hervorgerufenen Schwankungen der Koeffizienten zurücktritt, da die beschleunigende Wirkung der Hydroxylionen neben der Geschwindigkeit des Selbstzerfalls verhältnismäßig gering ist und überdies nur ungefähr proportional der dritten Wurzel der Hydroxylionenkonzentration ansteigt. Dies reicht allerdings nicht aus, um zu erklären, daß die Versuche Nr. 22—24 gangfreie Konstanten zeigen, die wesentlich höher sind als die von ursprünglich neutralen Lösungen ohne jeden Zusatz, obwohl bei den genannten Versuchsreihen die Lösungen bei den Umsätzen, auf die sich die Mittelwerte der Konstanten beziehen, bereits sauer waren und dabei zum Unterschiede von den ursprünglich neutralen Lösungen einen beträchtlichen Überschuß der Zahl der SO_4^{--} über die der H⁺ aufwiesen, so daß man sogar niedrigere Konstanten als in ersteren Lösungen hätte erwarten sollen. Diese Versuchsreihen, die vielleicht durch irgendwelche Fehler entstellt sind, wurden bei der nachstehend besprochenen Ableitung einer Intrapolationsformel nicht berücksichtigt. Hier unterblieb natürlich auch die Rückrechnung.

c) Darstellung der Versuchsergebnisse.

Die Mittelwerte der Konstanten wurden als Funktionen der die Geschwindigkeit beeinflussenden Ionenkonzentrationen durch eine ähnliche Formel dargestellt wie die von dem einen von uns

für den Kaliumpersulfatzerfall bei 25° und 99·4° aus den Olbrichschen Versuchen und für den Natriumpersulfatzerfall bei 80° aus den Versuchen von Green und Masson abgeleiteten. Es wurde also angenommen, daß die Metallionen und die SO₄' verzögernd wirken, u. zw. die letzteren ebenso stark, wie die H· beschleunigend wirken. Mit Ausnahme der Phosphorsäure wurden dabei sämtliche Säuren, Salze und Basen als vollständig dissoziiert angenommen. Nun sind die HSO₄' bei den vorliegenden Konzentrationen sicher nicht vollständig in H· und SO₄' dissoziiert, da aber nur die Differenz der Konzentrationen dieser beiden Ionen in die Formel eingeht, spielt dies nur bei der Berechnung der Zurückdrängung der Dissoziation der Phosphorsäure eine Rolle. Für die 0·05 bzw. 0·1 molare Phosphorsäure der Versuche Nr. 29 bzw. 30 findet man mit $k = 0·11$ ⁸ für die erste Dissoziationskonstante und unter Vernachlässigung der folgenden und Berücksichtigung der Zurückdrängung der Dissoziation durch die Wasserstoffionen der als vollständig dissoziiert angenommenen HSO₄' einen Dissoziationsgrad von 58 bzw. 52%, ohne Berücksichtigung der Zurückdrängung der Dissoziation aber von 75 bzw. 63%. Die Unterschiede sind somit nicht allzu groß.

Es wurde nun zunächst aus den Versuchsreihen 1—16 die folgende Formel (1) abgeleitet:

$$k = 1·150 + \frac{0·03422}{\text{Na}'} + \left(\frac{1·094}{\text{Na}'} - 1·982 \right) (\text{H} - \text{SO}_4''). \quad (1)$$

Zur Ermittlung der beschleunigenden Wirkung der NO₃' wurde die Differenz der gefundenen und der nach Formel (1) berechneten k -Werte als Funktion der NO₃'-Konzentration dargestellt. Dabei wurden die Mittelwerte der Versuchsreihen 17—21 benutzt. In analoger Weise wurde aus den Versuchsreihen 25—28 die beschleunigende Wirkung durch die im Mittel vorhandenen Hydroxylionen ermittelt. Die Versuchsreihen der Tabellen 29 und 30 lassen sich durch Gleichung (1) darstellen. Es scheint somit weder der ungespaltenen Phosphorsäure noch den H₂PO₄' bei den vorliegenden Konzentrationen eine merklich beschleunigende oder verzögernde Wirkung zuzukommen.

Bei den Versuchen mit sekundärem und tertiärem Natriumphosphat wurde bei der Berechnung angenommen, daß sich, soweit dies möglich ist, mit dem entstehenden sauren Sulfat neutrales Sulfat und primäres bzw. sekundäres Natriumphosphat bilden. Die von ersterem stammenden Wasserstoffionen wurden vernachlässigt. Die Hydrolyse des dann noch vorhandenen Na₃PO₄ wurde durch Intrapolation der vorliegenden Versuchsdaten⁹ bei Nr. 38, 39, 40 zu 89, 92, 35% angenommen, ferner sämtliche Natriumphosphate als in bezug auf das Natriumion vollständig dissoziiert.

⁸ Nach Abbot und Bray, Journ. Am. Chem. Soc. 36, 729 (1919).

⁹ Vgl. Landolt-Börnstein V. A. 1171.

Aus den Mittelwerten der Versuchsreihen 31—40 ergibt sich dann eine beschleunigende Wirkung der HPO_4'' .

Bei den Versuchsreihen 42—45 mit Kaliumpersulfat und Kaliumnitrat wurde in analoger Weise wie bei den Natriumsalzen, jedoch mit Benutzung der von dem einen von uns aus den Olbrichschen Versuchsreihen für die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante von Kaliumpersulfat bei 99.4° unter der Annahme einer vollständigen Dissoziation abgeleiteten Formel vorgegangen. Bezeichnet $[\text{NO}_3']$ die NO_3' -Konzentration in Grammionen pro Liter, so ergibt sich eine Erhöhung der k -Werte im untersuchten Meßbereich von $1.91 [\text{NO}_3']$, während der eine von uns allerdings für eine 5—6mal kleinere NO_3' -Konzentration für die von Salpetersäure herrührenden NO_3' $8.98 [\text{NO}_3']$ gefunden hatte. Wenn es sich auch in beiden Fällen nur um empirische Formeln handelt, ist doch dieser Unterschied auffallend, da die verzögernde Wirkung der durch den KNO_3 -Zusatz vergrößerten Kaliumionenkonzentration schon berücksichtigt ist.

Bei den Kaliumionenkonzentrationen der Versuchsreihen 46—49 würde in der erwähnten Formel der mit $(\text{H}' - \text{SO}_4'')$ multiplizierte Faktor negativ. Die Mittelwerte dieser Versuchsreihen wurden daher unter der Annahme, daß die Hydroxylionen bei den Kaliumsalzen die gleiche beschleunigende Wirkung wie bei den Natriumsalzen ausüben, nach der Formel berechnet:

$$k = 0.930 + \frac{0.03537}{\text{K}'} + \left(\frac{\pm 255}{\text{K}'} - 8.00 \right) (\text{H}' - \text{SO}_4'') + 1.702 [\text{OH}']^{0.3708} \quad (2)$$

Bei den Versuchsreihen 50—52 wurden die k -Werte so berechnet, daß die von den Hydroxylionen herrührenden Teilbeträge zu den nach der Mischungsregel unter der Annahme, daß alle Metallionen Natriumionen bzw. Kaliumionen gewesen wären, ermittelten Werten hinzugezählt wurden. Dagegen würde man viel zu hohe Werte erhalten, wenn man die Kalium- und die Natriumionenkonzentrationen einzeln rechnete. Offenbar kommt es hier auf die Summe der Metallionenkonzentrationen an. Für die Kaliumsalzwirkung wurde die schon erwähnte, seinerzeit¹⁰ von dem einen von uns abgeleitete Formel benutzt.

Die vollständige Formel für die Zerfallskonstante von Natriumpersulfat mit den hier untersuchten Natriumionen liefernden Zusätzen lautet für 99.4° , Stunden, Briggsche Logarithmen und Grammionen pro Liter:

$$k = 1.150 + \frac{0.03422}{\text{Na}'} + \left(\frac{1.094}{\text{Na}'} - 1.982 \right) (\text{H}' - \text{SO}_4'') + 0.682 [\text{NO}_3']^{0.4} + \\ + 1.702 [\text{OH}']^{0.3708} (1 - 12.5 \text{HPO}_4'') + 0.378 \text{HPO}_4'' \quad (3)$$

Sie gilt im untersuchten Meßbereich, also für $\text{Na} = 0.07 - 0.8$, $(\text{H}' - \text{SO}_4'') = -0.12 - +0.05$, $\text{NO}_3' = 0.05 - 0.2$, $\text{OH}' = 0.06 - 0.14$, $\text{HPO}_4'' = 0.03 - 0.2$. Formel (2) gilt dagegen für $\text{K}' = 0.3 - 0.4$, $(\text{SO}_4'' - \text{H}') = 0.04 - 0.06$, $\text{OH}' = 0.16 - 0.23$.

¹⁰ l. c.

Die Prüfung, ob obige Formeln die Mittelwerte der Versuchsreihen genügend darstellen, geschah in der von dem einen von uns angegebenen Weise¹¹. Es bedeuten also wieder $f\%$ die Fehler der berechneten k -Werte in Prozenten der gefundenen, v das Verhältnis dieses Fehlers zu dem zulässigen prozentischen, wenn der eben noch mögliche Titrationsfehler wieder mit 0.25 cm^3 angenommen wird.

Bei den Versuchsreihen 22—28, 31—40, 46—52 ändern sich die in die Formeln eingehenden Ionenkonzentrationen bzw. deren Differenzen im Reaktionsverlaufe. Die berechneten k ergeben sich daher nur mit den Konzentrationsmittelwerten, auf die sich auch die Mittelwerte der gefundenen k beziehen. Mit jenen Konzentrationen, die den Einzelbestimmungen dieser Versuchsreihen entsprechen, würden sich andere k -Werte berechnen, die im allgemeinen mit den tatsächlich gefundenen nicht übereinstimmen werden, da letztere ja meist keinen Gang zeigen und daher mit den Mittelwerten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit übereinstimmen. Außer bei den, wie erwähnt, hier nicht berücksichtigten Versuchsreihen 22—24 sind allerdings diese Abweichungen wegen des meist nicht sehr großen Unterschiedes zwischen den Konzentrationen der betreffenden Ionen bei den Einzelwerten und bei den Mittelwerten und ihrem nicht sehr großen Einfluß auf die Konstanten meist noch innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

Die Mittelwerte werden, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, durch die Formeln gut dargestellt. Nur bei drei von 48 Versuchsreihen wird der als zulässig bezeichnete Fehler überschritten und bei 43 ist er kleiner als die Hälfte dieses Fehlers.

Nr.	Na $\cdot 10^4$	K $\cdot 10^4$	(SO $_4^{2-}$ -H) $\cdot 10^4$	NO $_3\cdot 10^4$	OH $\cdot 10^4$	HPO $_2\cdot 10^4$	k gef.	k ber.	$f\%$	v
1)	2437	—	160	—	—	—	1.15)	1.250	- 8.7	1.75
2)							1.17)		- 6.8	1.39
3)	1400	—	92	—	—	—	1.35)	1.340	+ 0.7	0.20
4)							1.41)		+ 5.0	1.34
5)	676	—	45	—	—	—	1.62)	1.592	+ 1.7	0.20
6)							1.59)		- 0.1	0.01
7)	3266	—	89	—	—	—	1.20)	1.243	- 3.6	0.33
8)	3261	—					1.17)		- 6.2	0.55
9)	2255	—					1.34)		+ 4.8	0.56
10)	2253	—	89	—	—	—	1.33)	1.276	+ 4.1	0.53
11)	3168	—					1076		—	—
12)			1.07)	+ 2.5	0.25					
13)	2278	—	625	—	—	—	1.13)	1.124	+ 0.5	0.06
14)							1.16)		+ 3.1	0.35

¹¹ Wien. Akad. B. 135, IIb, 449 (1926); vgl. auch ebenda 115, IIb, 372 (1906).

Nr.	Na ⁺ · 10 ⁴	K ⁺ · 10 ⁴	(SO ₄ ^{''} -) · 10 ⁴	NO ₃ ['] · 10 ⁴	OH ['] · 10 ⁴	HPO ₃ ^{''} · 10 ⁴	<i>k</i> gef.	<i>k</i> ber.	<i>f</i> %	<i>v</i>
15}	1863	—	346	—	—	—	1·22	1·200	+1·6	0·16
16}							1·19		—0·8	0·08
17	1967	—	88	537	—	—	1·51	1·500	+0·7	0·09
18	1984	—	89	537	—	—	1·48	1·498	—1·2	0·17
19	2525	—	89	1078	—	—	1·54	1·545	+0·3	0·04
20	2343	—	78	1078	—	—	1·56	1·555	+0·3	0·04
21	3288	—	85	1903	—	—	1·60	1·595	+0·3	0·04
25}	2445	—	672	—	622	—	1·73	1·731	—0·1	(0·01)
26}							1·74		1·736	+0·2
27}	3278	—	651	—	1353	—	1·88	1·888	—0·4	(0·05)
28}							1·88		1·882	—0·1
29}	1335	—	—208	—	—	—	1·55	1·535	+1·0	0·12
30}			—462	—	—	—	1·63		1·692	—3·8
31}	3433	—	614	—	—	476	1·48	1·501	—1·4	(0·19)
32}							1·46		1·503	—2·9
33}	5645	—	598	—	—	1679	1·52	1·560	—2·6	(0·32)
34}							1·54		1·560	—1·3
35	2909	—	669	—	—	410	1·50	1·471	+1·9	(0·24)
36	2929	—	634	—	—	442	1·51	1·479	+2·1	(0·27)
37	2929	—	796	—	—	284	1·48	1·444	—2·4	(0·32)
38	4156	—	595	—	357	867	1·65	1·698	—2·9	(0·41)
39	4169	—	663	—	307	884	1·64	1·648	—0·5	(0·06)
40	7751	—	1150	—	540	1105	1·81	1·756	—3·0	0·40
42	—	3349	0	2201	—	—	1·47	1·456	+1·0	0·10
43	—		0		—	—	1·49		+2·3	0·27
44	—	3989	0	2946	—	—	1·52	1·608	—5·8	0·54
45	—		0		—	—	1·58		—1·8	0·13
46	—	3380	397	—	1686	—	1·69	1·732	—2·5	(0·33)
47	—		443	—	1640	—	1·71		1·703	+0·4
48	—	4052	588	—	2315	—	1·89	1·859	+1·6	(0·18)
49	—		609	—	2294	—	1·83		1·851	—1·2
50	1046	1330	600	—	528	—	1·62	1·641	—1·3	(0·16)
51	1206	1009	638	—	371	—	1·62	1·529	+5·6	(0·60)
52	1207	1078	609	—	469	—	1·64	1·593	+2·9	(0·32)

B. Die Zersetzung von Kaliumpersulfat in stark schwefelsaurer Lösung bei 25°.

M u g d a n ¹² hat in der beim Elektrolysieren einer 40gradigen Schwefelsäure erhaltenen Anodenflüssigkeit Perschwefelsäure und nach längerem Stehenlassen in einem Thermostaten bei 25° Carosche Säure nachgewiesen, letztere auch in mit Schwefelsäure versetzter Kaliumpersulfatlösung.

Die Bildung von Caroscher Säure und ihren Zerfall in Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure in 0·15 normalen

¹² Zeitschr. für Elektrochemie 9, 719 (1903).

Kaliumpersulfatlösungen, die 5—10 normal an Schwefelsäure waren, hat *Palme*¹³ untersucht.

Bei den hier mitgeteilten Versuchen wurden aus im Thermostaten bei 25° befindlichen geeichten und gedämpften 100-cm³-Meßkölbchen, die mit einer an Kaliumpersulfat rund 0·1 normalen und an Schwefelsäure 0·6—2·7 normalen Lösung gefüllt waren, von Zeit zu Zeit je 3 Proben von je 5·016 cm³ herauspipettiert, von denen in einer der jeweilige Gesamtsäuregehalt mit 0·1242 normaler Natronlauge unter Benutzung von Methylorange als Indikator ermittelt wurde. In den beiden anderen Proben wurden *Carosche Säure* und Wasserstoffsperoxyd jodometrisch in der von *Palme* angegebenen Weise bestimmt. Das verwendete Kaliumpersulfat hatte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser einen Gehalt von durchschnittlich 99·64% Persulfat; der Rest bestand aus Kaliumsulfat.

Die verwendete Schwefelsäure war chlorfrei.

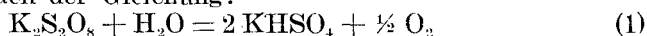
Carosche Säure oxydiert bekanntlich das Jodion in schwefelsaurer Lösung augenblicklich zu Jod, Wasserstoffsperoxyd wirkt langsamer, doch immer noch viel schneller als Perschwefelsäure. In konzentrierter wässriger Lösung ist der Unterschied in der Oxydationsgeschwindigkeit durch *Carosche Säure* und durch Wasserstoffsperoxyd noch gering, in verdünnter Lösung bereits so groß, daß man, wie *Palme* gezeigt hat, diese beiden Oxydationsmittel neben Perschwefelsäure jodometrisch bestimmen kann.

Die Messungen wurden nun wie folgt ausgeführt:

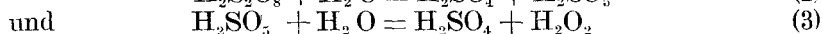
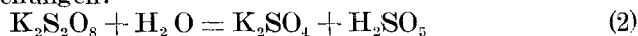
Je 5·016 cm³ der Versuchslösung wurden in 10 bzw. 250 cm³ Wasser, das je 1 g Jodkalium enthielt und mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt war, einfließen gelassen und sofort mit 0·1136 normaler Natriumthiosulfatlösung titriert, wozu etwa 2 Minuten erforderlich waren. Das in der konzentrierten Lösung verbrauchte Thiosulfat ist ein Maß für die Gesamtmenge an *Caroscher Säure* und an Wasserstoffsperoxyd, ferner für die zur Reaktion gelangte Perschwefelsäure. Um den Verbrauch für letztere während der obigen zwei Minuten zu ermitteln, wurde nach weiteren 2 Minuten nochmals titriert. Die Differenz des Verbrauches bei den beiden Titrationen entspricht der *Caroschen Säure* und dem Wasserstoffsperoxyd. Bei der verdünnten Lösung kann die im Laufe von 2—4 Minuten eintretende Reaktion zwischen Perschwefelsäure und Jodion gänzlich vernachlässigt werden, und die Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds ist so klein, daß der Verbrauch für dieses durch eine zweite nach weiteren 2 Minuten ausgeführte Titration ermittelt und durch Subtraktion vom Verbrauch bei dem ersten der auf die *Carosche Säure* allein entfallende Anteil bestimmt werden kann. Tatsächlich wurde für diese Nachtitration stets weniger als ein Tropfen verbraucht.

¹³ Zeitschr. für Anorg. Chemie 112, 97 (1920).

In den Tabellen 63—69 sind k bzw. k_1 die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen natürliche Logarithmen und Stunden berechneten Geschwindigkeitskonstanten, wie sie sich aus der Zunahme des acidimetrischen bzw. jodometrischen Titors ergaben, $a-x$ die nach t Stunden noch vorhandene Kaliumpersulfatmenge, ausgedrückt in cm^3 obiger Natronlauge für die entnommenen $5.016 cm^3$ Lösung, falls das vorhandene Persulfat vollständig nach der Gleichung:



zerfiele, wobei $a = 4.46 cm^3$ wäre. A bzw. C sind die Persulfat- bzw. Schwefelsäurekonzentrationen in Äquivalenten pro Liter zu Versuchsbeginn; A war durchwegs 0.1105 , x_1 ist der Thiosulfatverbrauch in cm^3 für das Jod, das der nach t Stunden in $5.016 cm^3$ Lösung entstandenen Menge an Caroscher Säure und Wasserstoffsperoxyd entsprach, a_1 der schließliche Verbrauch unter der Annahme, daß die gesamte, ursprünglich vorhandene Perschwefelsäure in Carosche Säure bzw. Wasserstoffsperoxyd zerfiele; a_1 berechnet sich so zu $4.88 cm^3$. Der tatsächliche Verbrauch beim Versuch Nr. 61 mit 14 normaler H_2SO_4 betrug nach verhältnismäßig sehr langer Versuchszeit in der konzentrierten Lösung, somit für Carosche Säure und Wasserstoffsperoxyd, $4.86 cm^3$. Die Reaktion geht also in letzterem Fall vollständig nach den Gleichungen:



vor sich.

Qualitativ konnte Bildung von Caroscher Säure bereits in einer Lösung, die 0.35 normal an Schwefelsäure und 0.1 normal an Persulfat war, nachgewiesen werden, doch war hier die entstandene Menge Caroscher Säure für quantitative Messungen noch zu klein.

Jedenfalls kommt sowohl bei den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes bei ca. $100^\circ C$ als auch bei denen von Kailan und Olbrich, Green und Masson sowie Levi und Migliorini weder die Bildung von Caroscher Säure noch die von Wasserstoffsperoxyd in Betracht. Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd war erst bei 2.7 normaler Schwefelsäure quantitativ meßbar und betrug $1-2$ Molprocente, bei 14 normaler Schwefelsäure dagegen $6-12$ Molprocente von der jeweilig vorhandenen Caroschen Säure.

Bezeichnen wir mit $\frac{dy}{dt}$ bzw. $\frac{dz}{dt}$ die Geschwindigkeiten der sich tatsächlich nach Gleichung (1) bzw. (2) abspielenden Reaktionen in Molen Hydrosulfat, bzw. Äquivalenten Caroscher Säure pro Liter, so ist $\frac{dy}{dt} = k' (A-y-z)$ (4)

und $\frac{dz}{dt} = k'' (A-y-z)$ (5)

Durch Addition der beiden Differentialgleichungen (4) und (5)

$$\text{erhalten wir} \quad \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = (k' + k'') (A - y - z) \quad (6)$$

die Geschwindigkeit der Zunahme der Grammäquivalente Säure überhaupt; $k' + k''$ ist in der Tabelle mit k bezeichnet, während die k_1 der Tabellen die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion nach Gleichung (2), also k'' für den Fall

wiedergibt, daß $\frac{dy}{dt}$ neben $\frac{dz}{dt}$ und daher auch k' neben k'' zu

vernachlässigen sind. Dies trifft nur bei der Versuchsreihe Nr. 61 annähernd zu, nicht aber bei den übrigen, so daß bei diesen die so berechneten k_1 einen absteigenden Gang zeigen müssen, was auch der Fall ist.

Setzt man $y + z = \xi$, so wird, da $k' + k'' = k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - \xi}$

$$\frac{dz}{dt} = k'' A e^{-kt}; \quad (7)$$

durch Integration dieser Gleichung (7) zwischen den Grenzen 0 und t erhält man:

$$k'' = \frac{kz}{A} \cdot \frac{1}{1 - e^{-kt}} \quad (8)$$

Nach dieser Gleichung sind die k'' und aus diesen und den k die k' der Tabellen berechnet. Dabei wurden die $z = X_1$, d. h. gleich den durch $x_1 \text{ cm}^3$ Thiosulfat angezeigten Äquivalenten Caro'scher Säure und Wasserstoffsperoxyd gesetzt. Denn da je ein Mol des letzteren aus einem Mol des ersteren entsteht, so würde, wenn die Reaktion nach Gleichung (3) zu vernachlässigen wäre, die Zahl der jeweilig vorhandenen Mole Caro'scher Säure gleich sein der tatsächlich vorhandenen, vermehrt um die des tatsächlich entstandenen Wasserstoffsperoxyds¹⁴. Da aber letzteres und die Caro'sche Säure jodometrisch gleichwertig sind und die bei der Bildung von Wasserstoffsperoxyd gebildete Schwefelsäure kein Jod in Freiheit setzt, sind auch die x_1 ein direktes Maß für die z .

Die k , k_1 , k' und k'' sind für die Rechnung mit natürlichen Logarithmen berechnet.

Die k_1 wurden außer bei Tabelle 59, wo der theoretische Wert $a_1 = 4.88$ benützt wurde, mit dem bei Tabelle 61 gefundenen 4.86 berechnet. Der Unterschied ist ganz geringfügig, so würde man z. B. bei Tabelle 8 mit $a_1 = 4.88$, $k_1 \cdot 10^4 = 638, 624, 600, 521$ finden.

¹⁴ Unter Vernachlässigung von dessen Wiederzerfall während der Versuchsdauer wurde das entstandene gleich dem vorhandenen Wasserstoffsperoxyd gesetzt.

Tabelle 53.

$C = 0.6104$

$A_m = 0.0782$

$D_m = 0.0323$

t	$a-x$	10^5		x_1			a_1-x_1	10^5	
		k	k'	nach $2'$	konz.			verd.	k_1
142	3.10	256	114	0.96	0.16	0.81	4.06	127	142
221	2.18	324	189	1.18	0.14	1.05	3.82	109	135
390	1.75	240	120	1.58	0.10	1.49	3.38	93	120
503	1.41	229	108	1.82	0.06	1.74	3.10	89	121
835	0.83	201	79	2.43	0.03	2.41	2.46	82	122
Mittelwerte		250	122	—	—	—	—	—	128
ber.		—	118.6	—	—	—	—	—	130.9

Tabelle 54.

$C = 0.8507$

$A_m = 0.0807$

$D_m = 0.0298$

t	$a-x$	10^5		x_1			a_1-x_1	10^5	
		k	k'	nach $2'$	konz.			verd.	k
101	3.06	372	178	0.95	0.15	0.78	4.06	178	194
142	2.75	340	151	1.17	0.13	1.05	3.82	169	189
220	2.25	311	131	1.51	0.11	1.41	3.46	154	180
390	1.41	295	129	1.93	0.05	1.89	2.98	125	166
503	0.73	360	177	2.11	0.03	2.09	2.78	111	183
Mittelwerte		336	153	—	—	—	—	—	182
ber.		—	128.8	—	—	—	—	—	189.2

Tabelle 55.

$C = 1.076$

$A_m = 0.0815$

$D_m = 0.0290$

t	$a-x$	10^5		x_1			a_1-x_1	10^5	
		k	k'	nach $2'$	konz.			verd.	k_1
50	3.55	456	167	0.80	0.17	0.64	4.23	279	289
101	3.07	370	117	1.18	0.14	1.06	3.82	239	253
220	2.01	362	130	1.81	0.09	1.74	3.14	199	232
316	1.56	332	114	2.13	0.05	2.08	5.78	177	218
503	0.38	490	185	2.81	0.03	2.77	2.08	178	305
Mittelwerte		402	143	—	—	—	—	—	259
ber.		—	138.4	—	—	—	—	—	243.6

Tabelle 56.

$C = 1.251$

$A_m = 0.0828$

$D_m = 0.0277$

t	$a-x$	10^5		x_1			$a-x_1$	10^5	
		k	k'	nach $2'$	konz.			verd.	k_1
53	3.45	486	170	0.88	0.16	0.72	4.14	302	316
94	2.95	440	131	1.29	0.13	1.17	3.70	290	309
173	2.45	346	88	1.75	0.11	1.65	3.22	237	258
268	1.45	419	144	2.24	0.08	2.15	2.70	219	275
455	0.72	411	119	3.01	0.03	2.97	1.88	209	292
Mittelwerte		420	130	—	—	—	—	—	290
ber.		—	145.8	—	—	—	—	—	286.5

Tabelle 57.

$C = 1.509$		$A_m = 0.0825$					$D_m = 0.0280$		
t	$a-x$	10^5		x_1			a_1-x_1	10^5	
		k	k'	konz.		verd.		k_1	k''
				nach 2'	4'	2'			
30	3.80	534	149	0.69	0.17	0.53	4.34	378	385
72	3.02	542	157	1.26	0.14	1.12	3.74	364	385
148	2.26	459	123	1.87	0.11	1.75	3.10	304	336
319	1.27	394	92	2.76	0.08	2.68	2.18	251	302
432	0.55	484	136	3.10	0.03	3.08	1.79	233	348
Mittelwerte		483	131	—	—	—	—	—	351
"	ber.	—	156.8	—	—	—	—	—	349.2

Tabelle 58.

$C = 1.862$		$A_m = 0.0812$					$D_m = 0.0293$		
t	$a-x$	10^5		x_1			a_1-x_1	10^5	
		k	k'	konz.		verd.		k_1	k''
				nach 2'	4'	2'			
30	3.62	695	211	0.80	0.16	0.66	4.22	470	484
72	2.91	593	187	1.30	0.14	1.14	3.70	378	406
148	1.84	598	181	2.12	0.12	2.02	2.86	357	417
245	1.27	513	118	2.77	0.08	2.69	2.17	329	395
319	0.83	527	121	3.09	0.03	3.05	1.80	311	406
Mittelwerte		585	164	—	—	—	—	—	422
"	ber.	—	171	—	—	—	—	—	435.0

Tabelle 59.

$C = 2.058$		$A_m = 0.0837$					$D_m = 0.0268$		
t	$a-x$	10^5		x_1			a_1-x_1	10^5	
		k_1	k'	konz.		verd.		k_1	k''
				nach 2'	4'	2'			
22	3.70	849	379	0.63	0.17	0.45	4.40	379	470
53	2.96	773	245	1.25	0.13	1.12	3.74	245	528
95	2.38	661	243	1.55	0.11	1.42	3.42	243	418
268	1.26	472	75	3.04	0.09	2.94	1.91	75	397
340	1.17	394	40	3.29	0.05	3.26	1.62	40	354
Mittelwerte		—	—	—	—	—	—	—	(433)
"	ber.	—	—	—	—	—	—	—	(482.6)

Tabelle 60.

$C = 2.698$		$A_m = 0.0867$					$D_m = 0.0238$		
t	$a-x$	10^5		x_1			a_1-x_1	10^5	
		k	k'	konz.		verd.		k_1	k''
				nach 2'	4'	2'			
53	2.77	898	227	1.50	0.12	1.37	3.48	631	671
66	2.45	908	233	1.72	0.10	1.60	3.24	615	669
95	1.81	949	262	2.18	0.08	2.06	2.76	596	687
173	1.16	778	166	2.94	0.06	2.84	1.98	518	617
Mittelwerte		883	224	—	—	—	—	—	640
"	ber.	—	207.4	—	—	—	—	—	638.0

Tabelle 61.

$$C = 14.03$$

t	x_1			$a_1 - x_1$	$k_1 \cdot 10^4$
	konz.		verd.		
	nach 2'	4'			
24	2.35	0.03	2.25	2.54	270
50	3.59	—	3.38	1.27	268
65	4.86	—	4.33	—	—
88	4.86	—	4.33	—	—

Sieht man von der Versuchsreihe Nr. 59 ab, die durch irgendwelche Versuchsfehler entstellt sein dürfte, so zeigen die k' und k'' wohl starke Schwankungen in den einzelnen Versuchsreihen, aber keinen ausgesprochenen Gang. Dagegen nehmen die Mittelwerte sowohl der k' als auch der k'' mit steigender Schwefelsäurekonzentration zu, ebenso das Verhältnis $\frac{k''}{k'}$, wie folgende Zusammenstellung erkennen läßt.

Tab.-Nr.	53	54	55	56	57	58	60
C	0.6104	0.8507	1.076	1.251	1.509	1.862	2.698
$k' \cdot 10^5$	122	153	143	130	131	164	224
$k'' \cdot 10^5$	128	182	259	290	351	422	640
$\frac{k''}{k'}$	1.05	1.22	1.81	2.23	2.68	2.57	2.86

Die k' bzw. k'' lassen sich durch die Intrapulationsformeln

$$k' = 0.000926 + 0.0004255 C$$

und

$$k'' = -0.000175 + 0.0002430 C$$

zwischen $C = 0.6$ und 2.7 mit hinlänglicher Genauigkeit darstellen, wie ein Vergleich zwischen den gefundenen und den berechneten Werten zeigt.

Man erkennt aus obiger Zusammenstellung, daß sich mit wachsender Schwefelsäurekonzentration der Zerfall des Persulfats immer mehr zugunsten des über die Caro'sche Säure erfolgenden verschiebt.

Die unter der Annahme, daß der gesamte Zerfall so verläuft, berechneten k_1 -Werte sind bei den jeweilig ersten Bestimmungen nur um 2–4% kleiner als die k'' -Werte. Extrapoliert man die letzteren mit obiger Formel für $C = 14.03$, d. h. für die Schwefelsäurekonzentration der Versuchsreihe Nr. 61, so erhält man $k'' = 0.0339$, während im Mittel $k_1 = 0.0269$ gefunden wurde. In Anbetracht der sehr starken Extrapolation ist die Übereinstimmung noch hinreichend.

Für k' würde man 0.0069 extrapolieren, so daß hier $\frac{k''}{k'}$ schon rund 5 wäre.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Natriumpersulfat sowohl allein als auch mit Zusätzen von Natriumhydrosulfat, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Natriumhydroxyd, Phosphorsäure sowie Dinatriumphosphat und Trinatriumphosphat, ferner Versuche mit Kaliumpersulfat unter Zusatz von Kaliumnitrat und Kalilauge in der von Kailan und Olbrich benutzten Versuchsanordnung bei 99·4° angestellt. Der von diesen bei steigender Anfangskonzentration des Persulfats beobachtete absteigende Gang der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten (k) konnte hier bestätigt werden, ebenso daß Natriumpersulfat rascher als Kaliumpersulfat zerfällt.

Es werden die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des Natriumpersulfats bei 99·4° durch eine Interpolationsformel als Funktionen der Konzentrationen der Na^+ , NO_3^- , OH^- , HPO_4^{2-} und der Differenz der H^+ und der SO_4^{2-} dargestellt. Außer den H^+ und den NO_3^- , deren beschleunigende Wirkung bereits bekannt war, beschleunigen noch die OH^- , deren Wirkung bisher strittig war, und die HPO_4^{2-} . Die K^+ , Na^+ und die SO_4^{2-} verzögern, u. zw. die K^+ stärker als die Na^+ , woraus sich erklärt, daß das Kaliumpersulfat langsamer als das Natriumpersulfat zerfällt. Das Fehlen eines mit fortschreitendem Umsatz absteigenden Ganges der monomolekularen Koeffizienten in den alkalischen Persulfatlösungen trotz Abnahme der Konzentration der beschleunigenden OH^- und Zunahme der Konzentration der verzögernden SO_4^{2-} fällt auf und wird wenigstens teilweise zu erklären versucht.

Dagegen kommt bei den vorliegenden Konzentrationen weder der ungespaltenen Phosphorsäure noch dem H_2PO_4^- eine merklich beschleunigende oder verzögernde Wirkung zu. Versuchsreihen über den Zerfall der Perschwefelsäure bei 25° in Lösungen, die 0·1 Äquivalent Kaliumpersulfat, 0·6 bis 14 Äquivalente Schwefelsäure im Liter enthielten, zeigen, daß sich mit wachsender Konzentration der letzteren dieser Zerfall immer mehr zugunsten des über die Caro'sche Säure erfolgenden verschiebt, so daß in 14 normaler Schwefelsäure praktisch nur mehr dieser in Betracht kommt. Caro'sche Säure kann in 0·1 normaler Kaliumpersulfatlösungen, die an Schwefelsäure 0·35 normal sind, eben noch qualitativ nachgewiesen werden. In 2·7, bzw. 14 normaler Schwefelsäure beträgt die Wasserstoffsuperoxydmenge 1—2, bzw. 6—12% von der jeweilig vorhandenen Caro'schen Säure.

Es werden Formeln aufgestellt, durch welche die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten für den Zerfall der Perschwefelsäure mit und ohne Bildung von Caro'scher Säure als Funktionen der Schwefelsäurekonzentration dargestellt werden.