

Zur Theorie der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff.

Von

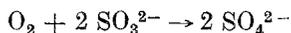
E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 31. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Die nachfolgenden Ausführungen versuchen, der im Titel genannten Reaktion einen Mechanismus zuzuordnen, der zu einer Kinetik führt, die mit experimentellen Daten in Übereinstimmung zu stehen scheint; sie beschränken sich auf unbelichtetes, homogenes, wäßriges System.

Es dürften der in ihrer Bruttoform so einfachen Umsetzung



nicht viele Reaktionen zur Seite gestellt werden können, die ähnlich umfangreiche Bearbeitung¹ gefunden und zu ähnlich umfangreichen Diskussionen¹ Veranlassung gegeben haben. Indessen, so reichhaltig die

-
- 1
1882. *Berkeley*, *Photographic News* **26**, 41.
1897. *W. P. Jorissen*, *Z. physik. Chem.* **22**, 54; **23**, 667; *Ber. dtsch. chem. Ges.* **30**, 1951.
1898. *S. L. Bigelow*, *Z. physik. Chem.* **26**, 493.
1899. *R. Luther*, *Die chemischen Vorgänge in der Photographie*. Halle a. S.: W. Knapp.
1903. *A. Titoff*, *Z. physik. Chem.* **45**, 641.
1904. *A. Berg*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **138**, 907. — *W. P. Jorissen*, *Chem. Weekbl.* **1**, 789, 801, 817.
1905. *A. L. Lumière* und *Seyewetz*, *Bull. Soc. chim. France* (3) **33**, 444.
1909. *W. P. Jorissen*, *Chem. Weekbl.* **5**, 735.
1910. *E. J. Brown*, *Pharmac. J.* **84**, 244.
1911. *S. W. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **23**, 119.
1912. *S. W. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **24**, 297. — *H. Baubigny*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **154**, 434, 701, 1606. — *N. Schilow* und *S. Fedotoff*, *Z. Elektrochem.* **18**, 922. — *A. E. Lange*, *Z. Ver. dtsch. Zuckerind.* **62**, 555.
1913. *J. H. Mathews* und *L. H. Dewey*, *J. physic. Chem.* **17**, 211. — *Pinnow*, *Z. wiss. Photogr.*, **11**, 289.

bezügliche Literatur ist, sie schließt, soweit ich sehe, nur wenige Publikationen ein, die unter wohldefinierten Verhältnissen streng reproduzierbare Daten enthalten, ganz wenige, die das von ihnen gebotene Zahlen-

1914. *H. Baubigny*, Ann. Chim. Phys. (9) **1**, 201. — *E. Saillard*, Z. Ver. deutsch. Zuckerind. **63**, 1035. — *P. Förster*, Arb. Kaiserl. Gesundheitsamtes **49**, 468. — *R. Namias*, Boll. chim. farmac. **53**, 140. — *H. J. Prins*, Chem. Weekbl. **11**, 784.
1915. *E. Saillard*, C. R. Acad. Sci. Paris **160**, 318. — *H. J. Prins*, Chem. Weekbl. **12**, 38.
1917. *J. H. Mathews* und *M. E. Weeks*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 635.
1920. *N. R. Dhar*, *A. K. Daka* und *D. N. Bhattacharya*, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam **23**, 299.
1921. *J. Milbauer* und *J. Pazourek*, Chem. Listy **15**, 34. — *N. R. Dhar*, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam **23**, 1074; Chem. News **123**, 313.
1922. *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, C. R. Soc. Biol. Paris **86**, 321. — *J. Milbauer* und *J. Pazourek*, Bull. Soc. chim. France **31**, 676. — *N. N. Mitra* und *N. R. Dhar*, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 146.
1923. *J. Meyer* und *W. Schramm*, Z. anorg. allg. Chem. **132**, 226. — *W. P. Jorissen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 855.
1924. *W. P. Jorissen* und *C. van den Pol*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 582, 586. — *N. R. Dhar*, J. physic. Chem. **28**, 943.
1925. *W. Reinders* und *S. I. Vles*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 249. — *A. N. Dey* und *N. R. Dhar*, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 307. — *W. P. Jorissen* und *C. van den Pol*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 805.
1926. *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, Chem. Reviews **3**, 113; Solvey Kongress **1926**, 524; C. R. Acad. Sci. Paris **183**, 408, 685. — *W. P. Jorissen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 245. — *Ch. Moureu*, *Ch. Dufraisse* und *M. Badosche*, C. R. Acad. Sci. Paris **183**, 408, 685. — *R. B. Mason* und *J. H. Mathews*, J. physic. Chem. **30**, 414.
1927. *S. Miyamoto*, Bull. chem. Soc. Japan **2**, 74, 191; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokio) **7**, 189. — *H. L. J. Bäckström*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1460; Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinst. **6**, Nr. 15 u. 16. — *Ch. Dufraisse*, C. R. Acad. Sci. Paris **184**, 413. — *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, ibid. **185**, 1545.
1928. *S. Miyamoto*, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 76. — *H. L. J. Bäckström*, Trans. Faraday Soc. **24**, 601. — *A. Berthoud*, Helv. chim. Acta **11**, 364. — *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, Chem. and Ind. **47**, 819; C. R. Acad. Sci. Paris **186**, 196; **187**, 1266. — *N. R. Dhar*, Trans. Faraday Soc. **24**, 567.
1929. *H. N. Aleya* und *H. L. J. Bäckström*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 90. — *H. L. J. Bäckström*, ibid. **51**, 906. — *S. I. Volkovich* und *D. L. Tzirlin*, J. chem. Ind. (Russia) **6**, 1323, 1403. — *W. P. Jorissen* und *A. H. Belinfante*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 711 (daselbst eine vollständige Übersicht über Untersuchungen betreffend Sauerstoffaktivierung und induzierte Reaktionen innerhalb der Zeit 1851 bis 1927).
1930. *S. Miyamoto*, *T. Kaya* und *A. Nakata*, Bull. chem. Soc. Japan **5**, 229. — *Ch. Dufraisse*, C. R. Acad. Sci. Paris **191**, 1126. — *S. N. Chakravarti* und *N. R. Dhar*, J. physic. Chem. **34**, 2749.
1931. *K. C. Bailey* und *V. H. French*, J. chem. Soc. London **1931**, 420. — *S. Miyamoto*, *T. Kaya* und *A. Nakata*, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A **1**, No. 2, 125. — *F. Haber*, Naturwiss. **19**, 450. — *J. Franck*

material zur Aufstellung der Kinetik der in Rede stehenden Oxydation würden verwerten lassen. Dieses Ziel ist, scheint mir, kaum im Wege einer anderen experimentellen Untersuchung erreichbar als jener, die

- und *F. Haber*, S.-B. preuß. Akad. Wiss. **1931**, 250. — *F. Haber* und *H. Sachsse*, Z. physik. Chem., *Bodenstein-Festband* **1931**, 831. — *Ch. Dufraisse* und *P. Horelois*, C. R. Acad. Sci. Paris **191**, 1126. — *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2844.
- 1932.** *S. I. Volfkovich* und *A. P. Belopolskii*, J. appl. Chem. USSR **5**, 509, 529, 552. — *P. Baumgarten*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1637. — *F. Haber* und *O. H. Wansbrough-Jones*, Z. physik. Chem., Abt. B **18**, 103. — *H. W. Albu* und *H. D. Gf. v. Schweinitz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 729. — *H. W. Albu* und *P. Goldfinger*, Z. physik. Chem., Abt. B **18**, 338. — *C. van den Pol*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 490. — *N. A. Milas*, Chem. Review **10**, 295. — *G. Hägg*, Z. physik. Chem. **18**, 199. — *J. Kenner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 705.
- 1933.** *S. I. Volfkovich* und *D. L. Zirlin*, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 257. — *Kia Khue Jeu* und *H. N. Atyea*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 575. — *E. Briner* und *H. Biedermann*, Helv. chim. Acta **16**, 548. — *P. Goldfinger* und *H. D. Gf. v. Schweinitz*, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 117. — *P. F. Nichols* und *H. M. Reed*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 398.
- 1934.** *C. F. Goodeve*, Trans. Faraday Soc. **30**, 626, 1149. — *H. L. J. Bäckström*, Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 122; Naturwiss. **22**, 170. — *W. Reinders* und *P. Dingemans*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 231. — *N. W. Semenov*, Acta physicochim. URSS **1**, 131.
- 1935.** *M. K. Grodzovskii*, J. physik. Chem. (USSR) **6**, 478. — *Lehmann* und *Tausch*, Photogr. Korresp. **71**, 135. — *W. Feitknecht*, Chem. Weekbl. **32**, 64. — *A. H. Belinfante*, ibid. **32**, 611.
- 1936.** *P. Baumgarten*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 229.
- 1937.** *P. Baumgarten* und *H. Erbe*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2235. — *F. S. Wartman*, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., No. **3339**, 45.
- 1938.** *K. Schwabe* und *P. Lagally*, Wbl. Papierfabrikat. **69** (Techn. Teil), 1037. — *L. I. Kashtanov* und *O. N. Oteshchuk*, J. gen. Chem. (USSR) **8**, 182, 341.
- 1939.** *T. H. James* und *A. Weissberger*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 442. — *G. Kornfeld* und *A. Weissberger*, ibid. **61**, 360. — *D. Ya. Kagan*, Chem. Abstr. **34**, 1106 (1940).
- 1941.** *Ya. I. Zilberman* und *P. T. Ivanov*, J. appl. Chem. (USSR) **13**, 541. — *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1644. — *W. Feitknecht*, Helv. chim. Acta **24**, 670, 676, 694.
- 1942.** *S. Hori* und *S. Saibara*, Chem. Abstr. **43**, 5157 (1949). — *I. A. Pearl* und *H. K. Benson*, Ind. Engng. Chem. **43**, 436.
- 1944.** *W. P. Jorissen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **63**, 239.
- 1945.** *E. V. Grishkun* und *E. V. Shpol'skii*, J. physik. Chem. (USSR) **19**, 97.
- 1947.** *D. J. Payne*, J. Amer. Water Works Assoc. **39**, 1121.
- 1949.** *G. Semerano*, *L. Riccoboni* und *A. Toffani*, Gazz. chim. ital. **79**, 395. — *L. Riccoboni*, *A. Toffani* und *E. Vecchi*, ibid. **79**, 418. — *A. Toffani*, *E. Vecchi* und *L. Riccoboni*, ibid. **79**, 485.
- 1951.** *H. Bassett* und *W. G. Parker*, J. Chem. Soc. (London) **1951**, 1540.
- Siehe auch *J. Job*, C. R. Acad. Sci. Paris **136**, 45 (1903); **142**, 1413 (1906). — *O. Mumm*, Z. physik. Chem. **59**, 459 (1907).

vor etwa einem Dezennium von *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*² unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln und mit größter Genauigkeit durchgeführt worden ist und daher ein Material liefert, das zahlenmäßig als gesichert gelten kann. An Hand dieser Arbeit soll im folgenden, abweichend von den seitens der Verfasser gewonnenen empirischen kinetischen Zusammenhängen, die Kinetik der Oxydation von Sulfid zu Sulfat entwickelt werden, wie eine solche sich aus dem Mechanismus ergibt, über den sich, wie ich kürzlich ausführte³, Oxydationen durch Sauerstoff in wäßriger Lösung innerhalb eines weiten Bereiches mutmaßlich vollziehen dürften.

Diesem Mechanismus zufolge scheint der primäre Vorgang in Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und den der Molgattung H_2O^4 entstammenden Dissoziationsprodukten zu bestehen; unter diesen wählte ich damals O^{2-} -Ion; im Sinne möglichst weiter Fassung sei im folgenden angenommen, daß ähnliche Wechselwirkung auch zwischen O_2 und OH^- -Ion statthat. Rückreduktion, wie eine solche in Reaktionslinie (3) der beschriebenen³ Reaktionsfolge zum Ausdruck kommt, sei vorerst nicht in Betracht gezogen⁵.

Daß die Oxydation von Sulfid zu Sulfat über das Radikal HSO_3 — Monothionsäure^{5a} — verläuft, kann auf Grund der wohlbekannten Studien von *F. Haber* und seiner Mitarbeiter⁶ wohl als gesichert gelten. Weniger gesichert scheint mir der Weg zu sein, der vom Radikal HSO_3 zu SO_4^{2-} -Ion führt; im folgenden soll versucht werden, diesen unter einheitlichem Verfolg des darzulegenden Mechanismus zu kennzeichnen.

In „Sulfid“ darf in Hinblick auf die außerordentlich schwache Acidität von HSO_3^- im allgemeinen eine „Mischung“ der beiden Komponenten SO_3^{2-} [der Konzentration (SO_3^{2-})] und HSO_3^- [der Konzentration (HSO_3^-)] erblickt werden, oder, mit anderen Worten, es darf ohne Ein-

² Anm. 1, 1941.

³ *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 39 (1951); Über den mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff. II, *ibid.* **82**, 547 (1951); Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 145 (1951).

⁴ Die Rolle, die bei derartigen Oxydationen durch Sauerstoff der Molgattung H_2O zukommt, sei etwa durch den Hinweis gekennzeichnet, daß festes Kaliumsulfid bei Temperaturen zwischen 25 und 80° C durch trockenen Sauerstoff nicht oxydiert wird, wohl aber, wenn letzterer feucht ist [*S. I. Volkovich* und *A. P. Belopolskii*, J. appl. Chem. (USSR) **5**, 509, 529, 552 (1932)]. Siehe etwa auch die allerdings einem durchaus anderen Zusammenhange entstammenden Ausführungen von *P. N. Raikou*, Z. anorg. allg. Chem. **189**, 36 (1931).

⁵ Dies bedeutet keineswegs eine Einschränkung, sofern Anfangsbedingungen ($t = 0$) diskutiert werden und Vorlage des Oxydationsprodukts (Sulfats) unterbleibt.

^{5a} Siehe auch *P. Baumgarten* und *H. Erbe*, Anm. 1, 1937; *G. Hagg*, 1932.

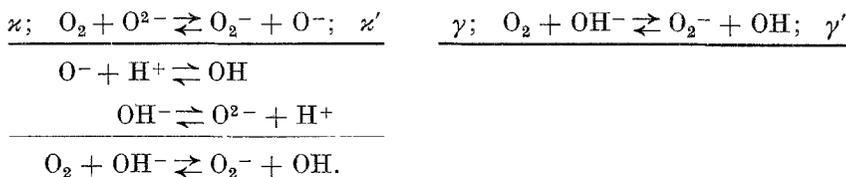
buße an Genauigkeit angenommen werden, daß ein die Molenzahl an SO_3^{2-} nicht übersteigender Zusatz von H^+ -Ionen zu SO_3^{2-} zu Bildung des äquivalenten Ausmaßes an HSO_3^- führt.

Unter der Voraussetzung, daß jede dieser beiden Komponenten unabhängiger Oxydation durch Sauerstoff fähig ist⁷, zergliedert sich

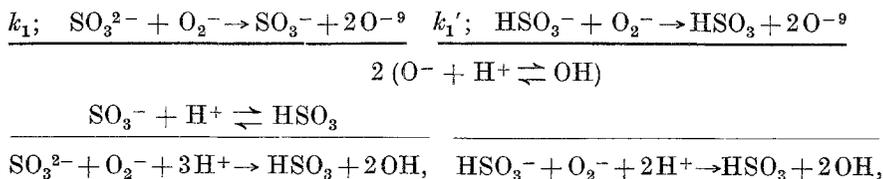
I. der mutmaßliche Mechanismus

zunächst in zwei diesen beiden Partnern zugeordnete Parallelvorgänge; jeder dieser letzteren teilt sich wieder in zwei Parallellinien, gemäß den beiden der primären Sauerstoffreaktion entstammenden Oxydationsprodukten, den Radikalen O_2^- und OH .

Hiernach scheint folgender stark verästelter Mechanismus vorzuliegen, dessen Stufen sich etwa in die Gruppen teilen⁸, Schaffung der Radikale O_2^- und OH :



Schaffung des Radikals HSO_3^- , einerseits in Reaktion mit O_2^- :



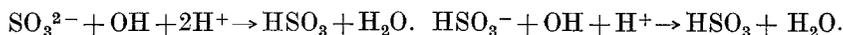
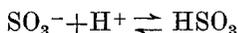
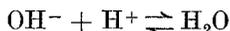
⁶ *J. Franck und F. Haber; F. Haber; F. Haber und H. Sachsse, Anm. 1, 1931; F. Haber und O. H. Wansbrough-Jones; H. W. Albu und H. D. Gf. v. Schweinitz, H. W. Albu und P. Goldfinger, 1932; P. Goldfinger und H. D. Gf. v. Schweinitz, 1933.* — Siehe ferner in diesem Zusammenhange insbesondere *H. Baubigny, 1912, 1914; H. L. J. Bäckström, 1927, 1928; H. N. Alyea und H. L. J. Bäckström; H. L. J. Bäckström, 1929; derselbe, 1934; weiterhin F. Haber und R. Willstätter, 1931; J. Kenner, 1932.*

⁷ Siehe weiter unten.

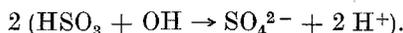
⁸ Die seitlich verzeichneten α 's, γ 's und k 's bedeuten die den zeitlich maßgeblichen Reaktionen (unterstrichen) zugeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten, Zahl der „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit; Pfeilzeichen \rightleftharpoons bedeuten maßgeblichen Bestand der betreffenden Gegenreaktionen.

⁹ Die viel beobachtete Funktion von Sulfit als Induktor dürfte auf Abfangung dieser zwei oder — allgemeiner — von zwei O^- - bzw. OH -Radikalen durch eine gleichzeitig anwesende, durch Sauerstoff praktisch nicht oxydable Molgattung beruhen, unter Aufteilung des zur Oxydation verbrauchten

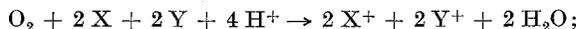
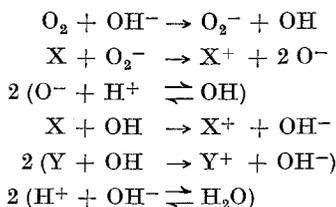
andererseits in Reaktion mit OH:



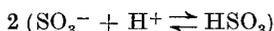
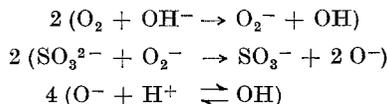
Schaffung des SO_4^{2-} -Ions¹⁰:



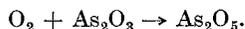
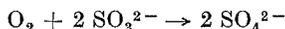
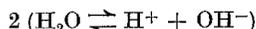
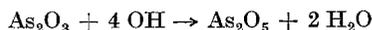
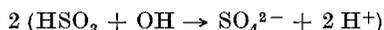
Sauerstoffs zu gleichem Ausmaße auf beide Molgattungen; allgemein, im Falle von X als Induktor gegenüber Y:



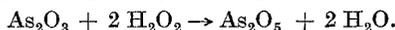
im Falle von Sulfit als Induktor, etwa bei „Aktivierung des Sauerstoffs“ (*W. Reinders* und *S. I. Vless*, Anm. 1, 1925) zugunsten der Oxydation der praktisch sauerstoffbeständigen arsenigen Säure (in schematischer Bezeichnung: As_2O_3) zu Arsensäure (As_2O_5) (siehe z. B. auch die sehr instruktiven, einer frühen Epoche entstammenden Zahlenangaben von *W. P. Jorissen*, 1909):



In bruttogemäßer Darstellung:



Der gleiche Effekt kann natürlich auch durch die Formulierung: „Intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd“ zum Ausdruck gebracht werden (siehe die in Anm. 3, zweitzitierte Publikation):



In Hinblick auf ähnliche Formulierungen bei O_2 -Aktivierungen ist es vielleicht von Interesse zu bemerken, daß H_2O_2 -Bildung unter gleichzeitiger Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff unter erheblicher Abnahme an freier Energie verläuft ($\Delta F = -34730 \text{ cal}$; 25°C).

¹⁰ Stufenweise Anlagerung von zwei OH-Radikalen an SO_3^{2-} unter

Mit der Bezeichnung

$$k_1 (\text{SO}_3^{2-}) + k_1' (\text{HSO}_3^-) = S_1,$$

$$k_2 (\text{SO}_3^{2-}) + k_2' (\text{HSO}_3^-) = S_2$$

führt der vorstehende Mechanismus zu der

II. Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = -\frac{d(\text{SO}_3^{2-})}{dt} = 2 \left(-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right) = \frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} = S_1 [\text{O}_2^-] + S_2 [\text{OH}].$$

Bezeichnen wir weiterhin, unter Einführung des Druckes p von Sauerstoff und der Gleichgewichtskonstante $K_{\text{OH}} = \frac{[\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{OH}]}$,

$$p \{ \alpha [\text{O}^{2-}] + \gamma [\text{OH}^-] \} = p \left\{ \frac{\bar{\alpha}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\bar{\gamma}}{[\text{H}^+]} \right\} = p \frac{\bar{\alpha} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} = \lambda p$$

$$\alpha' \frac{K_{\text{OH}}}{[\text{H}^+]} + \gamma' = \frac{\bar{\alpha}' + \gamma' [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \lambda',$$

so gilt als

III. Bedingung der (Quasi-) Stationarität (st)

von $[\text{O}^-]$ ($[\text{O}^-]_{st} = \zeta$) und von $[\text{OH}]$ ($[\text{OH}]_{st} = \eta$):

$$\lambda p = \{ \lambda' \eta + S_1 \} \zeta = \{ \lambda' \zeta + S_2 \} \eta,$$

woraus

$$\eta = \frac{S_1}{S_2} \zeta = \varrho \zeta$$

folgt. Dies führt über die quadratische Gleichung

$$\varrho \lambda' \zeta^2 + S_1 \zeta - \lambda p = 0$$

zu

$$\zeta = \frac{S_2}{2\lambda'} \{ \sqrt{R+1} - 1 \},$$

$$\eta = \frac{S_1}{2\lambda'} \{ \sqrt{R+1} - 1 \},$$

wo

$$R = \frac{4\lambda\lambda'p}{S_1S_2}.$$

Hiernach ergibt sich für die

IV. Kinetik

der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff:

$$v = S_1 \zeta + S_2 \eta = \frac{S_1 S_2}{\lambda'} \{ \sqrt{R+1} - 1 \}$$

H_2O -Abspaltung (SO_4^{2-} -Bildung) oder Entladung von SO_3^- zu SO_2 würde zu keiner Änderung der aus dem betreffenden Mechanismus abzuleitenden Kinetik führen.

mit den Extremen^{10a}, sofern $R \gg 1$ (in symbolischer Darstellung)

$$v_R = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda'} p S_1 S_2}; \quad v_r = 2 \lambda p.$$

V. Zusammenhalt mit experimentellen Ergebnissen.

Die gewonnenen kinetischen Ergebnisse sollen nun, wie bereits einleitend bemerkt, mit den experimentellen Daten zusammengehalten werden, zu denen *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*² gelangt sind. Ihre Versuche sind mit so großer Sorgfalt angelegt und mit so vielfacher Variation der angewandten Materialien durchgeführt, daß, wie die Autoren mit Recht ausdrücklich betonen, die untersuchten Systeme mit großer Sicherheit als katalysatorfrei bezeichnet werden können, sofern nicht absichtlich Katalysatoren zugesetzt wurden; dieser Umstand vor allem ist es, der bei der wohlbekannten außerordentlichen Katalysator-Empfindlichkeit der in Rede stehenden Oxydation die genannte Arbeit so sehr geeignet macht, als Grundlage für Berechnungen zu dienen.

Sie zeigt vorerst in allen Details, daß die Geschwindigkeit substratabhängig ist, so daß die Gültigkeit etwa von v_r nicht in Frage kommt. Schaltet somit dieses eine Extrem^{10b} aus, so mag versucht werden, ob das andere Extrem — v_R — mit einiger Berechtigung herangezogen werden kann; ist doch die exakte Geschwindigkeitsbeziehung so kompliziert, daß bei dem immerhin eng begrenzten Versuchsmaterial, das vorliegt, kaum zu erwarten ist, daß mit dieser erfolgreich operiert werden kann.

Was v_R betrifft, so dürfte eine zulässige Vereinfachung darin bestehen, daß in S_1 und S_2 das Verhältnis, in welches sich die Oxydation zwischen SO_3^{2-} und HSO_3^- aufteilt, als ungefähr übereinstimmend angenommen wird, daß also

$$\frac{k_1}{k_1'} \doteq \frac{k_2}{k_2'} = \alpha;$$

dann wird

$$\sqrt{S_1 S_2} = \sqrt{k_1' k_2'} \{ \alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-) \},$$

und unter Einsetzung der Werte für λ und λ' :

$$v_R \doteq 2 \{ \alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-) \} \sqrt{\frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{\bar{\alpha} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{\bar{\alpha}' + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]} k_1' k_2' p}$$

^{10a} Man erkennt, daß Variation des Sauerstoffdruckes p innerhalb möglichst weiter Grenzen besonders aufschlußreich wäre.

^{10b} In Hinblick auf den weiter unten diskutierten, besonders hervortretenden Einfluß der H^+ -Konzentration sei bemerkt, daß auch das Extrem v_r in seinem Faktor λ eine antipate H^+ -Abhängigkeit aufweist.

bzw. bei konstantem Sauerstoffdruck

$$v_R \doteq \text{prop.} \frac{\alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{[\text{H}^+]}} \sqrt{\frac{\bar{\alpha} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{\bar{\alpha}' + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]}}$$

Die unter dem Wurzelzeichen stehende H^+ -Funktion wird wohl nur eine sehr geringfügige H^+ -Abhängigkeit aufweisen können; sie verschwindet gänzlich, sofern Sauerstoff in seiner primären Einwirkung ausschließlich nur sei es mit O^{2-} -Ion, sei es mit OH^- -Ion reagiert. Man wird daher berechtigterweise ansetzen können

$$v_R \doteq g \frac{\alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{[\text{H}^+]}}; \quad g = 2 \sqrt{\frac{\bar{\alpha} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{\bar{\alpha}' + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]}} k_1' k_2' p.$$

Dieser aus dem entwickelten Mechanismus abgeleitete Ansatz zeigt nun bereits^{10c} eine auffallende Ähnlichkeit mit jenem empirisch gewonnenen, in den *Fuller* und *Crist* ihre experimentellen Ergebnisse kleiden. Sie finden innerhalb eines erheblichen Variationsbereiches, „as the first approximation“

$$v_F^{11} = (q_1 + q_2 \sqrt{[\text{H}^+]}) (\text{SO}_3^{2-})^{12, 13},$$

$$q_1 = 0,013 (\text{sec}^{-1}; 25^\circ \text{C}); \quad q_2 \sim 6,6 [(\text{Mol/l})^{-\frac{1}{2}} \text{sec}^{-1}; 25^\circ \text{C}].$$

In „neutralem Sulfit“ fanden die Autoren in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,001 und 0,015 Mol SO_3^{2-} /l strenge, weiterhin bis 0,05 Mol/l annähernde Monomolarität in bezug auf (SO_3^{2-}) , wobei sich die Variation des H^+ -Niveaus während des Oxydationsverlaufes (von $\text{pH} = 8,8$ zu $\text{pH} = 8,2$) nicht bemerkbar machte. In angesäuerter, also HSO_3^- neben SO_3^{2-} enthaltender Lösung wird die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald, mit Annäherung an vollständige Oxydation des SO_3^{2-} -Anteils, innerhalb des beobachteten Zeitintervalles (100 bis 200 sec) praktisch unmerklich (siehe l. c., Abb. 3, S. 1617), ein Verhalten, das die Verfasser dahin diskutieren, daß lediglich das Sulfition, nicht aber auch das Bisulfition der Oxydation durch Sauerstoff anheimzufallen vermag, wobei die Oxydation des Sulfitions durch H^+ -Ionen — additiv, proportional der Wurzel aus der H^+ -Konzentration — katalysiert werde. Eine solche Auffassung muß nun aber offenbar als außerordentlich unwahrscheinlich gelten, denn sie bedingt, daß Bisulfit- und SO_2 -Lösungen durch Sauerstoff überhaupt nicht oxydabel wären, was der Erfahrung widerspricht.

^{10c} Siehe die weiter unten folgenden Ausführungen.

¹¹ Der Index *F* deutet auf den Namen *Fuller*.

¹² Die Bezeichnungen mußten zur Vermeidung von Verwechslungen abgeändert werden: $q_1 = k_1$ (*Fuller*); $q_2 = k_1$ (*Fuller*).

¹³ In v_F sind dem oben Gesagten zufolge für SO_3^{2-} und — s. w. u. — für HSO_3^- die tatsächlichen — „eckig“ zu klammernden — und die analytischen — „rund“ zu klammernden — Konzentrationen identifiziert.

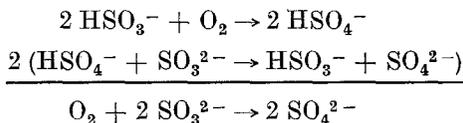
Weder für den monomolaren Verlauf dieser — scheinbaren — Oxydation von SO_3^{2-} , noch für die auch von den Verfassern als seltsam empfundene Art ihrer Katalyse durch H^+ -Ion konnte ein Mechanismus angegeben werden.

Die obige Beziehung für v_F kann indessen auch geschrieben werden

$$v_F = q_1 (\text{SO}_3^{2-}) + q_2 \frac{(\text{SO}_3^{2-})[\text{H}^+]}{\sqrt{[\text{H}^+]}} = q_1 (\text{SO}_3^{2-}) + q_2 K'_S \frac{(\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{[\text{H}^+]}}$$

wobei mit K'_S die Dissoziationskonstante von HSO_3^- , ausgedrückt in Molaritäten ($= \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{(\text{HSO}_3^-)}$)¹³ bezeichnet sei. So umgestaltet, wird zwischen der theoretischen (v_R) und der empirischen (v_F) Geschwindigkeitsformel eine nahe Beziehung kaum zu verkennen sein. Sie werden identisch, sofern sich herausstellen sollte, daß in der v_R -Beziehung $\alpha \doteq 0$ und in der v_F -Beziehung bei Einsetzung des neuerer Zeit entstammenden tatsächlichen Wertes von K_S der erste Term in Wegfall kommt¹⁴.

Solange im Substrat Mischungen von Sulfit und Bisulfit vorliegen, oxydiert Sauerstoff *bruttogemäß* praktisch allerdings (siehe oben) bloß Sulfit unter Konstanz des Bisulfitgehaltes, indem im Falle tatsächlicher Oxydation von Bisulfit die Umsetzungen



scheinbare ausschließliche Oxydation von SO_3^{2-} vortäuschen. eine Folge der so sehr verschiedenen Stärken der beiden Säuren HSO_3^- und HSO_4^- ¹⁵.

Bezeichnen wir die Anfangskonzentrationen von Sulfit und Bisulfit mit a und b , und haben sich zur Zeit $t \frac{x}{2}$ Mole O_2 oxydierend umgesetzt, so liegen, unabhängig von dem tatsächlichen Oxydationsvorgang, im Substrat die Konzentrationen $(\text{SO}_3^{2-}) = a - x$ und $(\text{HSO}_3^-) = b$ vor;

¹⁴ Siehe weiter unten. — Die Autoren nehmen für die Dissoziationskonstante K_S gemäß älteren Messungen den Wert $5 \cdot 10^{-6}$ an; dieser ist jedoch tatsächlich nahezu 100mal kleiner, nämlich $K_S = 6,43 \cdot 10^{-8}$ (25°C) [*H. V. Tarter* und *H. H. Garretson*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 808 (1941)]; die „Konstante“, ausgedrückt in Molaritäten (und nicht in Aktivitäten), sei mit K'_S bezeichnet. Siehe etwa auch *Britton* und *Robinson*, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 531 (1932); *J. chem. Soc. London* **1931**, 458. — *Britton* und *Dodd*, *ibid.* **1931**, 829.

¹⁵ $\frac{K_{\text{HSO}_4^-}}{K_{\text{HSO}_3^-}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{6,4 \cdot 10^{-8}} \doteq 2 \cdot 10^5$; siehe z. B. *M. S. Sherill* und *A. A. Noyes*, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 186 (1926). — *W. J. Hamer*, *ibid.* **56**, 864 (1934).

die abgeleitete Geschwindigkeitsbeziehung in der Form

$$v_R = - \frac{d(\text{SO}_3^{2-})}{dt} = g \frac{\alpha (\text{SO}_3^{2-}) + (\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{K'_S} \sqrt{\frac{(\text{HSO}_3^-)}{(\text{SO}_3^{2-})}}} =$$

$$= \frac{g}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{(\text{SO}_3^{2-})} \left\{ \alpha \frac{(\text{SO}_3^{2-})}{\sqrt{(\text{HSO}_3^-)}} + \sqrt{(\text{HSO}_3^-)} \right\}$$

führt demnach zu der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{g}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{a-x} \left\{ \frac{\alpha}{\sqrt{b}} (a-x) + \sqrt{b} \right\} = \sqrt{a-x} \{g_1(a-x) + g_2\}^{16},$$

$$g_1 = \frac{g \alpha}{\sqrt{K'_S b}}; \quad g_2 = \frac{g \sqrt{b}}{\sqrt{K'_S}}.$$

Prüft man diese Differentialgleichung an Hand der experimentellen Daten, die *Fuller* und *Crist* in ihrer Tabelle IV (l. c., S. 1617) vereinigt haben, so erhält man befriedigende Übereinstimmung, sofern

$$\alpha \doteq 0$$

gesetzt wird. Dies besagt, daß, in Gegensatz zu den geäußerten Anschauungen, nicht Sulfit, sondern *praktisch ausschließlich Bisulfit* es ist, welches *durch Sauerstoff oxydiert wird*, eine Schlußfolgerung, die, wie wir sehen werden, mit keinem der von den Autoren erhaltenen Ergebnissen in Widerspruch steht. Dann aber lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$v_R = - \frac{d(\text{SO}_3^{2-})}{dt} = \frac{g}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{(\text{SO}_3^{2-}) (\text{HSO}_3^-)} =$$

$$= \frac{g}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{\frac{K'_S (\text{HSO}_3^-)^2}{[\text{H}^+]}} = g \frac{(\text{HSO}_3^-)}{\sqrt{[\text{H}^+]}} \quad \text{bzw. } g \frac{[\text{HSO}_3^-]}{\sqrt{[\text{H}^+]}}^{17},$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{g \sqrt{b}}{\sqrt{K'_S}} \sqrt{a-x} = \bar{g} \sqrt{b} \sqrt{a-x}; \quad \bar{g} = \frac{g}{\sqrt{K'_S}},$$

¹⁶ Integriert:

$$\text{arc tg} \frac{\sqrt{\frac{b}{\alpha}} (\sqrt{a} - \sqrt{a-x})}{\frac{b}{\alpha} + \sqrt{a(a-x)}} = \frac{g}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{K'_S}} \cdot t.$$

¹⁷ Bei lediglicher Gegenwart von Bisulfit (der Anfangskonzentration b ; der Konzentration zum Zeitpunkte t : $b - y$) kann im Laufe der Oxydation annähernd

$$[\text{H}^+] \doteq \sqrt{K_{\text{HSO}_4^-} \cdot y}$$

gesetzt werden, so daß

$$\frac{dy}{dt} = \frac{g}{\sqrt{K_{\text{HSO}_4^-}}} \frac{b-y}{\sqrt{y}}; \quad \frac{g}{\sqrt{K_{\text{HSO}_4^-}}} = 2,6 \cdot 10^{-5};$$

komplizierter wird die Geschwindigkeitsbeziehung bei gegenüber (SO_3^{2-}) äquivalentem oder überäquivalentem Zusatz von Säure; dann liegt im

und integriert

$$\sqrt{a} - \sqrt{a-x} = \frac{\bar{g}}{2} \sqrt{b} t.$$

In nebenstehender Tabelle I ist \bar{g} auf Grund des von *Fuller* und *Crist* in ihrer Tabelle IV (l. c., S. 1647) zusammengestellten Zahlenmaterials berechnet. Man wird in dem „Verlauf“ der Konstante \bar{g} einen Hinweis erblicken dürfen, daß die hier entwickelte Theorie, bzw. der ihr zugrunde gelegte Reaktionsmechanismus sicherlich nicht in Widerspruch mit den experimentellen Ergebnissen steht, zumal wenn die obwaltenden Vereinfachungen in Berücksichtigung gezogen werden und das Ausmaß des Reaktionsfortschrittes beachtet wird, das selbst in den beiden erstverzeichneten Versuchsreihen nach bereits 40 sec eingetreten war¹⁹.

Da $K'_S = K_S f^{19a}$ ($f = 10^{0,61 \mu^{1/2}}$;

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c z^2$$
 und $\mu^{13}_{\text{Mittel}} = 0,043,$

Tabelle I.

t sec.	$a \cdot 10^4 = 132; b \cdot 10^4 = 32$			$a \cdot 10^4 = 95; b \cdot 10^4 = 65$			$a \cdot 10^4 = 48; b \cdot 10^4 = 97$			$a \cdot 10^4 = 30; b \cdot 10^4 = 130$		
	$x \cdot 10^4$	$\bar{g} \cdot 10^2$ partiell	total berechnet	$x \cdot 10^4$	$\bar{g} \cdot 10^2$ partiell	total berechnet	$x \cdot 10^4$	$\bar{g} \cdot 10^2$ partiell	total berechnet	$x \cdot 10^4$	$\bar{g} \cdot 10^2$ partiell	total berechnet
20	35	2,87	2,87	39	2,85	2,85	26	2,27	2,27	21	2,17	—
40	68	3,24	3,08	66	2,63	2,74	41	2,07	2,17	—	—	—
60	92	3,02	3,06	82	2,18	2,55						
80	109	2,70	2,97	91	(2,00)	(2,42)						
				Mittel ¹⁸	2,74							

Laufe der Oxydation ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung von $\text{SO}_2, \text{HSO}_3^-, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{HSO}_4^-, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$ vor, dessen Oxydationsgeschwindigkeit von der jeweiligen Konzentration an HSO_3^- und H^+ abhängig ist.

¹⁸ Mittel aus den beiden erstangeführten Werten von \bar{g} .

¹⁹ Bei einem weiteren Versuch waren bereits nach 20 sec 83% des vorhandenen Sulfits ($a = 0,0012, b = 0,0162$) umgesetzt, so daß hier selbst ganz geringfügige Ungenauigkeiten der analytischen Bestimmungen den Zahlenwert von \bar{g} wesentlich beeinflussen.

^{19a} Bewertet nach der *Debye-Hückel*-Theorie.

²⁰ Unter besonderer Bewertung der sicherlich genauesten ersten Versuchsreihe.

— Es sei darauf hingewiesen, daß bei *Fuller* und *Crist* gerade diese Versuchsreihe in der von ihnen gerechneten Konstante besondere Unebenheiten aufweist.

Tabelle 2.²¹

1		2		3	
$(\text{SO}_3^{2-}) = 95 \cdot 10^{-4}$ $(\text{HSO}_3^-) = 65 \cdot 10^{-4}$		$(\text{SO}_3^{2-}) = 0$ $(\text{HSO}_3^-) = 65 \cdot 10^{-4}$		$(\text{SO}_3^{2-}) = 0$ 1 % von $(\text{HSO}_3^-) = 0,65 \cdot 10^{-4}$ Mole HSO_3^- sind oxydiert ²²	
$[\text{H}^+]_1$	φ_1	$[\text{H}^+]_2$	φ_2	$[\text{H}^+]_3$	φ_3
		$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1}$	$\frac{\varphi_2}{\varphi_1}$	$\frac{[\text{H}^+]_3}{[\text{H}^+]_1}$	$\frac{\varphi_3}{\varphi_1}$
$5,7 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
		420	$\frac{1}{20}$	880	$\frac{1}{30}$

Tabelle 3.

$(\text{SO}_3^{2-}) \cdot 10^4 = 132$ $(\text{HSO}_3^-) \cdot 10^4 = 32$		95 65		48 97		80 130	
$[\text{H}^+]_0 \cdot 10^8$	$\varphi_{\text{ober.}} \cdot 10^6$	$[\text{H}^+]_0 \cdot 10^8$	$\varphi_{\text{ober.}} \cdot 10^6$	$[\text{H}^+]_0 \cdot 10^8$	$\varphi_{\text{ober.}} \cdot 10^6$	$[\text{H}^+]_0 \cdot 10^8$	$\varphi_{\text{ober.}} \cdot 10^6$
		$\varphi_{\text{gef.}} \cdot 10^5$	$\varphi_{\text{gef.}} \cdot 10^5$	$[\text{H}^+]_0 \cdot 10^8$	$\varphi_{\text{gef.}} \cdot 10^5$	$[\text{H}^+]_0 \cdot 10^8$	$\varphi_{\text{gef.}} \cdot 10^5$
2,0	20,0	20,0	23,2	17,1	20,3	37,2	14,6

²¹ Die eingetragenen Werte sind, mit Ausnahme jener der dritten Kolonne, die Anfangswerte ($t = 0$) unter den in der betreffenden Kolonne angegebenen Konzentrationsbedingungen.
²² Rückgerechnet aus den Angaben der Autoren.

so erhält man ($f = 1,34$)

$$g = \bar{g} \sqrt{K'_S} = 2,96 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{6,43 \cdot 1,34 \cdot 10^{-8}} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ ((Mol/l)}^{1/2} \text{ sec}^{-1}; 25^\circ \text{ C}).$$

Der in Tabelle 1 zutage tretende Beleg erfährt nun aber weiterhin wesentliche Stützen durch eine Reihe von

V. Folgerungen,

die aus der für die Oxydationsgeschwindigkeit erhaltenen Beziehung gezogen werden können.

Zunächst ist ersichtlich, daß der eigenartige Kurvenverlauf, wie er in Abb. 3 (l. c., S. 1617) der Arbeit von *Fuller* und *Crist* zum Ausdruck kommt, eine andere — und wohl auch plausiblere — Erklärung findet als jene, die von den Verfassern gegeben wird: das so auffallende Absinken der Oxydationsgeschwindigkeit mit Annäherung an Aufbruch der Sulfitkomponente, so daß sich innerhalb der Beobachtungszeit schließlich ein fast horizontaler Verlauf der Reaktionsfortschritt-Zeit-Kurve ergibt, ist *nicht* darauf zurückzuführen, daß die Bisulfitkomponente durch Sauerstoff nicht oxydabel ist — *diese* ist es im Gegenteil, die allein oxydabel ist —, sondern darauf, daß mit Aufbrauch von Sulfit die H^+ -Konzentration außerordentlich ansteigt. Die vorstehende Tabelle 2 gibt, etwa an Hand der zweiten in Tabelle 1 enthaltenen Versuchsreihe, hierüber eine Übersicht.

Die vorstehende Tabelle 3 gibt weiterhin unter Angabe der betreffenden H^+ -Konzentration für die von *Fuller* und *Crist* unter Säurezusatz durchgeführten Versuche die Anfangsgeschwindigkeit ($v_{0\text{ ber.}}$) wieder, wie sich diese theoretisch gemäß der Beziehung für v_R berechnet, in Zusammenhang mit den von den Autoren experimentell gefundenen Durchschnittsgeschwindigkeiten ($\bar{v}_{\text{gef.}}$), zugeordnet dem für die Beobachtung gewählten ersten Zeitintervall (20 sec). Die Übereinstimmung ist zunächst eine ausgezeichnete; die Differenz bei den beiden letztgenannten Versuchen ist zweifellos auf den oben diskutierten Umstand zurückzuführen, daß die Geschwindigkeit um so frühzeitiger absinkt, je größer die Acidität ist, ein Umstand, der naheliegenderweise bereits in der Durchschnittsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt.

Des weiteren gibt der hier dargelegte Mechanismus und die aus ihm gezogenen Folgerungen die Erklärung für den wiederholt beobachteten²³ und auch in vorstehender Tabelle 3 zum Ausdruck kommenden Befund, daß bei festgehaltener Anfangskonzentration c an „Gesamtsulfit“ $[(SO_3^{2-}) + (HSO_3^-) = c]$ die Oxydationsgeschwindigkeit bei Variation der H^+ -Konzentration, also bei wechselndem Verhältnis $\frac{(SO_3^{2-})}{(HSO_3^-)}$, ein *Maximum* durchschreitet. Unter der genannten Voraussetzung folgt für $t = 0$, da

$$K'_S = \frac{[H^+]_0 (c - (HSO_3^-)_0)}{(HSO_3^-)_0},$$

²³ Siehe z. B. *W. Reinders* und *S. I. Vless*, Anm. 1, 1925.

²⁴ Die Dissoziationskonstante K_w des Wassers sei in dem hier in Betracht kommenden Bereiche unabhängig von der ionalen Konzentration angenommen.

$$(\text{HSO}_3^-)_0 = c \frac{[\text{H}^+]_0}{K'_S + [\text{H}^+]_0},$$

$$v = g c \frac{\sqrt{[\text{H}^+]_0}}{K'_S + [\text{H}^+]_0};$$

diese letztere Beziehung durchschreitet, wie man leicht findet, ein Maximum, wenn

$$[\text{H}^+]_0 = K'_S,$$

so daß

$$v_{0\text{max.}} = c \frac{g}{2\sqrt{K'_S}}.$$

In den in obigen Tabellen registrierten Versuchen ist im Mittel

$$c = 157 \cdot 10^{-4},$$

$$K'_S = 8,7 \cdot 10^{-8},$$

so daß

$$\begin{aligned} v_{0\text{max}} &= \frac{8,7 \cdot 10^{-6} \cdot 157 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 2,93 \cdot 10^{-4}} = \\ &= 23,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l, sec}^{-1}; \\ &25^\circ \text{ C.} \end{aligned}$$

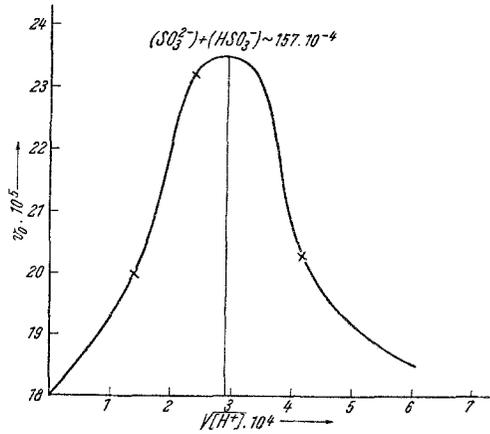


Abb. 1.

Abb. 1 zeigt — trotz der Spärlichkeit der zur Verfügung stehenden Punkte — daß die v_0 - $[\text{H}^+]_0$ -Kurve in der Tat bei $[\text{H}^+]_0 = \sqrt{K'_S} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ ein Maximum durchläuft, wobei $v_{0\text{max}}$ zwischen $23 \cdot 10^{-5}$ und $24 \cdot 10^{-5}$ (Mol/l; sec⁻¹), wohl sehr wahrscheinlich bei $23,5 \cdot 10^{-5}$ gelegen ist, in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Forderung der Theorie.

Schließlich scheint mir eine wesentliche Stütze der hier vertretenen Anschauungen darin zu liegen, daß diese auch die

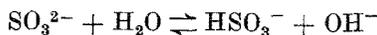
VI. Kinetik der Oxydation von reinem Sulfit,

also von praktisch HSO_3^- -freiem SO_3^{2-} , in starker Annäherung an die Daten von *Fuller* und *Crist* berechnen lassen.

Unter Einführung von (SO_3^{2-}) schreiben wir

$$\begin{aligned} v_R &= g \frac{[\text{HSO}_3^-]}{\sqrt{[\text{H}^+]}} = \frac{g}{K'_S} \frac{(\text{SO}_3^{2-})[\text{H}^+]}{\sqrt{[\text{H}^+]}} = \frac{g}{K'_S} (\text{SO}_3^{2-}) \sqrt{[\text{H}^+]} = \\ &= \frac{8,7 \cdot 10^{-6}}{6,43 \cdot 10^{-8} f} (\text{SO}_3^{2-}) \sqrt{[\text{H}^+]} = \frac{1,36 \cdot 10^2}{f} (\text{SO}_3^{2-}) \sqrt{[\text{H}^+]}. \end{aligned}$$

$[\text{H}^+]$ ergäbe sich aus dem Betrage der Hydrolyse von Sulfit:



$$K'_H = \frac{K_w^{24}}{K'_S} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,43 \cdot 10^{-8} \cdot f} = \frac{1,55 \cdot 10^{-7}}{f},$$

zu

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K'_S}{(SO_3^{2-})}} = \frac{2,53 \cdot 10^{-11} \cdot f^{1/2}}{\sqrt{(SO_3^{2-})}},$$

und mithin wäre unter Voraussetzung des Vorliegens reiner Hydrolyse (also bei Fernhaltung jeglichen H^+ -liefernden oder verbrauchenden Fremdstoffes) die Oxydationsgeschwindigkeit:

$$v_R = g \sqrt[4]{\frac{K_w}{K'_S}} \cdot \sqrt[4]{(SO_3^{2-})^3} = 6,8 \cdot 10^{-4} f^{-3/4} \sqrt[4]{(SO_3^{2-})^3}.$$

Die soeben vermerkte Voraussetzung der Abwesenheit jeder „fremden“ H^+ -Ionenquelle hat nun aber bei den Lösungen, die Fuller und Crist untersuchten, nicht vorgelegen^{24a}; denn die Autoren geben für ein (SO_3^{2-}) -Intervall von 0,001 bis 0,015 Mol/l eine einheitliche Anfangs- H^+ -Konzentration an, nämlich $10^{-8,8}$ (die sich während des Reaktionsablaufes auf $10^{-8,2}$ erhöhte), während die reine Hydrolyse in diesem SO_3^{2-} -Bereiche eine H^+ -Konzentration von $10^{-9,09}$ bis $10^{-9,62}$ ergibt.

Nimmt man indessen die H^+ -Konzentration, wie die Verfasser sie fanden, als gegeben und (ungefähr) konstant an, einerseits als $10^{-8,8}$, andererseits als $10^{-8,2}$, so erhält man in der Tat eine „monomolare“ Geschwindigkeitskonstante für die Oxydation von Sulfit durch Sauerstoff

$$-\frac{d(SO_3^{2-})}{dt} = k_1 (SO_3^{2-}); \quad k_1 = \frac{1,36 \cdot 10^2}{f} \sqrt{[H^+]},$$

und zwar zum Betrage

$$\begin{aligned} k_1 &= 1,36 \cdot 10^2 \times \begin{array}{l} \text{einerseits } 10^{-4,4} \text{ }^{25} \\ \text{andererseits } 10^{-4,1} \end{array} \\ &= \begin{array}{l} 0,0054 \text{ einerseits} \\ 0,011 \text{ andererseits} \end{array} \end{aligned}$$

^{24a} Es liegt mir selbstverständlich ferne, durch diesen Hinweis irgendwelche Kritik zu üben; die eigenartige Rolle, die die H^+ -Ionen bei Oxydation durch Sauerstoff (offenbar nicht nur von Sulfit) zu spielen scheinen, war den Autoren nicht bekannt, und so mochte leicht — etwa durch CO_2 — eine Erhöhung über die allein durch Hydrolyse bedingte minimale H^+ -Konzentration stattgefunden haben.

²⁵ Von f sei bei dieser bloß größenordnungsmäßigen Berechnung abgesehen. — Die Konstanz des monomolar berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten, trotz Erhöhung von $[H^+]$ im Verhältnis von ungefähr 1 : 2 während des Oxydationsverlaufes, dürfte wohl auf kompensierende Effekte zurückzuführen sein, herrührend etwa von spezifischen Einflüssen der ionalen Konzentration bei Ersatz von Sulfit durch Sulfat; auch bedenke man den im Sinne der obwaltenden Beziehungen bestehenden eigenartigen Zusammenhang zwischen $[H^+]$ und — dank Oxydation — abnehmender SO_3^{2-} -Konzentration.

während die Verfasser

$$k_1 = 0,013$$

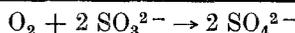
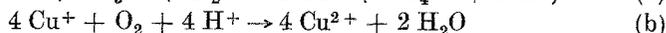
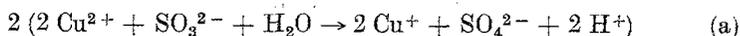
fanden. In dieser zumindest größenordnungsmäßige Übereinstimmung scheint mir eine starke Stütze für die Angemessenheit der hier entwickelten Kinetik bzw. für das Zutreffen des hier erörterten Oxydationsmechanismus zu liegen; man bedenke, daß es auf diese Weise möglich wurde, von den beiden in der *Fuller-Crist*schen empirischen Geschwindigkeitsformel enthaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten die Lage des einen (k_1) aus dem Werte des anderen (k_4 revidiert = g) zu berechnen.

Unabhängig aber von diesem speziellen Falle scheint mir der Hinweis von Interesse, wie sehr die Geschwindigkeit, mit der (praktisch unangesäuertes) Sulfit durch Sauerstoff (Luft) oxydiert wird, von Zufälligkeiten abhängig sein wird; die H^+ -Ionenkonzentration wird im allgemeinen durch die Hydrolyse, wie ja auch die eben besprochenen Versuche zeigen, viel zu wenig definiert sein, um reproduzierbare Geschwindigkeiten zu ermöglichen; CO_2 , SiO_2 aus den Gefäßwänden, zufällige minimale Säurezumischungen und ähnliche Zufälligkeiten, die in der Sulfitlösung zu spurenweiser Bisulfitbildung führen, werden, sind nicht besondere Vorkehrungen getroffen, den Fortschritt der Sauerstoffaufnahme wesentlich und in unvorhergesehener Weise beeinflussen; ein Teil der vielen voneinander abweichenden Resultate¹, die diesbezüglich gefunden, veröffentlicht und diskutiert wurden, sind sicherlich auf den genannten Umstand zurückzuführen; andererseits werden Zusätze zu Sulfit, die H^+ -Ionen anzulagern (zu adsorbieren) vermögen, gemäß dem Zusammenhange zwischen v und $\sqrt{[H^+]}$ verzögernd wirken müssen, was bisher wohl kaum beachtet worden ist. Ob nicht die so viel diskutierte Wirkungsweise der mannigfachen negativen Katalysatoren etwa teilweise auf den gleichen Effekt zurückzuführen ist, sei dahingestellt.

Was schließlich die positive

VII. Cu^{2+} -Ionenkatalyse

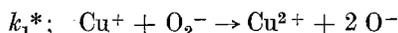
der Oxydation (Autoxydation) von Sulfit betrifft, die seit nahezu einem halben Jahrhundert²⁶ vielfältige Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, so scheint hier auch in dieser Richtung hinreichend durchsichtiges Material nur spärlich vorzuliegen. Ist doch kaum die Frage entschieden, wie sich die geschwindigkeitbestimmenden Reaktionslinien auf die beiden zur Oxydation führenden Bruttoumsetzungen



²⁶ Seit der Arbeit von *A. Titoff*, Anm. 1, 1903.

verteilen, bzw. — im Extremfall — welche dieser beiden Umsetzungen geschwindigkeitbestimmend ist. *Fuller* und *Crist*, die im Falle von Cu^{++} -Zusatz bei der Sorgfalt ihrer Versuchsführung kaum irgendeine fremde Quelle beschleunigender oder verzögernder Einwirkung (abgesehen von irgendeiner H^+ -Ionenquelle; S. 831) zu befürchten hatten, nehmen an, daß (a) die Geschwindigkeit bestimmt und formulieren den katalysierenden Effekt proportional dem Produkte aus der Cu^{2+} - und der SO_3^{2-} -Ionenkonzentration, so daß (b) relativ zu (a) „unendlich schnell“ verlaufen müßte. Keine dieser Annahmen hat indessen viel Wahrscheinlichkeit für sich. So weisen in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen *H. W. Albu* und *H. D. Gf. v. Schweinitz*²⁷ ausdrücklich darauf hin, daß „die Einwirkung von Kupfer(II) auf Sulfit in augenblicklicher Reaktion Dithionat in demselben pH-Gebiet liefert“ — dieses Gebiet lag bei *Fuller* und *Crist* zwischen 8,8 und 8,2 —, „in dem die Autoxydation des Sulfits verläuft“. Auch ist andererseits unmeßbar schnelle Oxydation von Cuprosalz durch Sauerstoff (Luft) kaum anzunehmen; es mag in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß in einem nicht ganz unähnlichen Falle, der Cuproionenkatalyse der Wasserstoffsperoxyd-Thiosulfat-Reaktion, die Oxydation nicht von Thiosulfat (durch Cu^{++} -Ionen), sondern die von Cu^+ -Ionen (durch H_2O_2) geschwindigkeitbestimmend ist²⁸.

Nimmt man somit (b) als geschwindigkeitbestimmend an, so vollzieht sich diese Oxydation offenbar nach gleichem Schema wie die von (unkatalysiertem) Sulfit. Die Cuproion als Partner enthaltenden zeitlich maßgeblichen Reaktionslinien



führen, in Zusammenhalt mit den entwickelten kinetischen Bildungsvorgängen für die oxydierenden Radikale O_2^- ($[\text{O}_2^-]_{\text{st}} = \zeta^*$) und OH^- ($[\text{OH}]_{\text{st}} = \eta^*$), zu den aus den Stationaritätsbedingungen

$$\lambda p = \{\lambda' \eta^* + k_1^* [\text{Cu}^+]\} \zeta^* = \{\lambda' \zeta^* + \frac{k_2^*}{3} [\text{Cu}^+]\} \eta^*$$

sich ergebenden Beziehungen

$$\eta^* = \varrho^* \zeta^*; \quad \varrho^* = \frac{3 k_1^*}{k_2^*},$$

$$\zeta^* = \frac{k_2^* [\text{Cu}^+]}{6 \lambda'} \{ \sqrt{R^* + 1} - 1 \},$$

$$\eta^* = \frac{k_1^* [\text{Cu}^+]}{2 \lambda'} \{ \sqrt{R^* + 1} - 1 \},$$

²⁷ Siehe Anm. 1, 1932.

²⁸ *E. Abel*, *Mh. Chem.* **34**, 1361 (1913).

wo

$$R^* = \frac{12 \lambda \lambda' p}{k_1^* k_2^* [\text{Cu}^+]^2},$$

woraus für die Geschwindigkeit der durch Cu^{2+} katalysierten Sulfitoxydation

$$\begin{aligned} v^* &= -\frac{d(\text{SO}_3^{2-})}{dt} = \frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(\text{Cu}^{2+})}{dt} = \frac{1}{2} [\text{Cu}^+] \{k_1^* \zeta^* + k_2^* \eta^*\} = \\ &= \frac{k_1^* k_2^* [\text{Cu}^+]^2}{3 \lambda'} \{ \sqrt{R^* + 1} - 1 \} \end{aligned}$$

folgt.

Extreme:

$$v_{R^*}^* = [\text{Cu}^+] \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda'} k_1^* k_2^* p}; \quad v_{r^*}^* = 2 \lambda p = 2 \frac{\bar{x} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} p.$$

Lag im Falle der (unkatalysierten) Sulfitoxydation die Vermutung nahe, daß der Zahlenwert von R weit nachbarlicher dem erstgenannten als dem zweitgenannten Extrem gelegen ist, so wird man bei der Oxydation von Cuprosalz kaum in der Annahme fehlgehen, daß hier das Umgekehrte der Fall sein dürfte: der katalysierende Einfluß selbst kaum nachweislicher Spuren von Kupferionen weist darauf hin, daß der Nenner von R^* so groß sein mag, daß leichthin R^* kleiner oder selbst sehr viel kleiner als 1 sich ergibt, wobei näherungsweise oder vollends $v_{r^*}^*$ als Geschwindigkeit der durch Cu^{2+} katalysierten Sulfitoxydation resultiert. Dann würde die Geschwindigkeit von (b), also der katalytische Effekt — insbesondere bei nicht allzu geringen Kupfergehalten — näherungsweise oder vollends vom Kupfergehalt unabhängig sein.

Ich möchte fast glauben, daß *dieser* Ursache die von *Fuller* und *Crist* in ihrer Abb. 2 (l. c., S. 1646) verzeichneten Kurven des Reaktionsverlaufes zuzuschreiben sind — trotz einer Katalysatorvariation von 10^{-8} bis 10^{-4} koinzidieren sie nahezu —, und nicht dem von den Autoren vermuteten Grunde der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von Cuprihydroxyd; scheint mir doch bei den ganz außerordentlichen Verdünnungen jeder der beiden Komponenten, der Cu^{++} - und der OH^- -Ionen, zumindest zeitweiser Bestand von „Übersättigung“ wahrscheinlicher als augenblickliche Ausfällung bis zur Sättigung. Auch ist aus dem Kurvenverlauf immerhin eine leichte Zunahme der Geschwindigkeit mit zunehmendem Katalysatorgehalt innerhalb des genannten Intervalls kaum zu verkennen.

Die Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit aber mit Oxydationsfortschritt, wie eine solche aus den von den Verfassern in Tabelle III (l. c., S. 1647) zusammengestellten Versuchen hervorgeht, kann sehr wohl mit der Zunahme der H^+ -Ionenkonzentration zusammenhängen, die, wie die Autoren hervorheben und bereits vermerkt wurde, „during

a run“ durchschnittlich von $\text{pH} = 8,8$ bis $\text{pH} = 8,2$ anstieg; λ variiert antibat mit $[\text{H}^+]$; je höher die Acidität, desto langsamer wird die Cupro- zur Cupristufe oxydiert; auch diese Schlußfolgerung wird von der Erfahrung bestätigt.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff jenen Mechanismus zugrunde zu legen, über den, wie ich in vorangegangenen Publikationen ausführte, sich solche Oxydationen in homogenem wäßrigem System im allgemeinen zu vollziehen scheinen. Die aus diesem Mechanismus entwickelbare Kinetik wird abgeleitet und an der Literatur entnommenen experimentellen Befunden geprüft. Unbeschadet notwendig vereinfachender Annahmen kann das wesentliche Ergebnis dahin zusammengefaßt werden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von Sulfitlösungen proportional der Konzentration von HSO_3^- -Ion ist und umgekehrt proportional der Wurzel aus der H^+ -Ionenkonzentration. Aus diesem Sachverhalt ergibt sich eine Reihe von Folgerungen, die, soweit prüfbares experimentelles Zahlenmaterial vorliegt, mit diesem nicht nur in qualitativer, sondern in quantitativer Richtung übereinstimmen. Die mutmaßliche Wirkungsweise der positiven Kupferionenkatalyse wird diskutiert.