

Studien über die Zersetzung der Überschwefelsäure. .

VON HERMAN PALME.

Mit 5 Figuren im Text.

Seit der Entdeckung der Überschwefelsäure von BERTHELOT im Jahre 1881 sind viele Untersuchungen über dieselbe, sowie über ihre Salze ausgeführt worden. Es dauerte aber sehr lange, bis man über ihre Zersetzungsprodukte ins klare gekommen war. Die Entdeckung der CAROSCHEN Säure im Jahre 1898 bedeutete in dieser Hinsicht einen großen Fortschritt, indem es gezeigt wurde, daß diese ein bis dahin übersehenes Umwandlungsprodukt der Überschwefelsäure war, das durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf diese entstand.

Ferner hatte schon BERTHELOT beobachtet, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd reichlich entstände, was jedoch ELBS und SCHÖNHERR¹⁾ dahin deuteten, daß dieses Produkt sekundär durch die Zersetzung der Überschwefelsäure gebildet wurde. Sie fanden, daß durch verdünnte Schwefelsäure die Überschwefelsäure allmählich ohne nennenswerte Bildung von Wasserstoffsperoxyd zersetzt wurde, während dieses um so reichlicher entstand, je konzentrierter die Schwefelsäure war. Bei gewissen Konzentrationen verschwand die Überschwefelsäure fast vollständig unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd, bei noch konzentrierterer Säure ging aber diese Bildung wieder zurück.

Von BERTHELOT stammt ferner die Beobachtung, daß sich Perschwefelsäure bilde (oder richtiger CAROSCHE Säure, die damals unbekannt war), wenn man vorsichtig eine Lösung von Wasserstoffsperoxyd mit Schwefelsäure vermischt, gleichgültig, ob diese konzentriert oder mit etwas Wasser verdünnt ist. Als CAROSCHE Säure wurde dieses Produkt von v. BAEYER und VILLIGER²⁾ erkannt, und diese Reaktion ist später von LOWRY und WEST³⁾ näher studiert worden, wobei sie feststellen konnten, daß es sich um ein wirkliches Gleichgewicht handelte, das von der Schwefelsäurekonzentration in

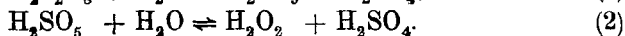
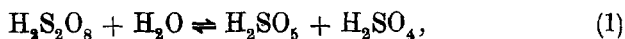
¹⁾ *Z. f. Elektrochem.* 1 (1895), 470.

²⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900), 124.

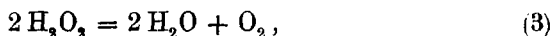
³⁾ *Journ. chem. Soc.* 77 (1900), 950.

sehr hohem Maße abhängig war. Schließlich konnten WILLSTÄTTER und HAUENSTEIN (loc. cit.) nachweisen, daß, wenn Wasserstoffsperoxyd unter Ausschluß von Wasser auf Schwefelsäure einwirken darf, neben überwiegender CAROScher Säure stets in geringerer Menge Perschwefelsäure gebildet wird, und sie schlossen daraus, daß die Hydrolyse der Überschwefelsäure in ihrem ganzen Verlauf umkehrbar ist.

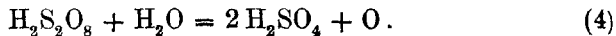
Demzufolge sollte der Übergang von Überschwefelsäure in Wasserstoffsperoxyd oder umgekehrt in zwei Stufen verlaufen gemäß den Gleichungen:



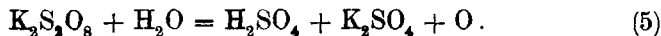
Aus verschiedenen Ursachen kann bekanntlich Wasserstoffsperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerfallen nach der Gleichung:



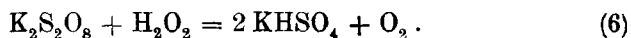
so daß unter gewissen Umständen die vollständige Zersetzung der Überschwefelsäure veranschaulicht werden kann durch die summarische Gleichung:



Dementsprechend erhält man für die vollständige Zersetzung eines Persulfates, z. B. des Kaliumpersulfates, durch Wasser die Gleichung:

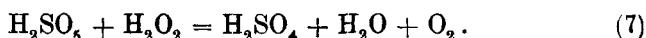


Wenn man ein Persulfat genügend lange mit Wasser kocht, so verläuft tatsächlich die Reaktion nach dieser Gleichung, und zwar in beträchtlich kürzerer Zeit, als was nötig wäre, um unter den gleichen Umständen eine reine Wasserstoffsperoxydlösung von entsprechendem Gehalte vollständig zu zersetzen. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion nicht so einfach verläuft, wie wir uns eben vorgestellt haben, sondern, daß sich auch andere Einflüsse dabei geltend machen können. Dabei liegt es nahe an der Hand, anzunehmen, daß das gebildete Wasserstoffsperoxyd mit den gleichzeitig anwesenden Verbindungen reagiere, denn es hat FRIEND¹⁾ angegeben, daß Kaliumpersulfat und Wasserstoffsperoxyd aufeinander einwirken gemäß der Gleichung:



¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89 (1906), 1092.

Ähnlich verhält sich die CAROSche Säure, indem diese mit Wasserstoffsuperoxyd folgendermaßen reagiert:



PRICE¹⁾ konnte bei einer Untersuchung über die Einwirkung von kolloidem Platin auf CAROSche Säure feststellen, daß diese dadurch nur langsam zersetzt wird, aber wenn sie mit Wasserstoffsuperoxyd gemischt ist, so geht die Zersetzung viel schneller. Daß die CAROSche Säure und das Wasserstoffsuperoxyd bisweilen sehr leicht reagieren, fand er gleichfalls, wenn er versuchte, Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von CAROScher Säure mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, worüber später berichtet werden soll. Der Sauerstoff, der bei dieser Zersetzung entweicht, ist stark ozonisiert.

Nach dem Gesagten scheint also die Zersetzung der Überschwefelsäure und der Persulfate ziemlich verwickelt zu sein. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß die Hauptreaktion den obigen Gleichungen (1) und (2) entsprechen, und daß die übrigen Umwandlungen als Nebenreaktionen zu betrachten sind, die unter gewissen Umständen in beträchtlichem Maße eintreten können, wonach die Gesamtreaktion ganz andersartig erscheint, als was man erwarten könnte.

Von verschiedenen Seiten sind Versuche gemacht, den Mechanismus bei der Zersetzung näher zu verfolgen. v. BAEYER und VILLIGER zeigten, daß in Schwefelsäurelösung die Umwandlung der Überschwefelsäure in CAROSche Säure in bequemer verfolgbare Zeit vor sich ginge, und die Bildungsgeschwindigkeit der CAROSchen Säure wurde von MUGDAN²⁾ studiert, indem er von elektrolysierten 40prozentigen Schwefelsäure ausging und Lösungen von verschiedener Verdünnung in einen Thermostaten von 25° brachte. Es gelang ihm, dabei nachzuweisen, daß die Reaktion der monomolekularen Formel angenähert folgte, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit in sehr hohem Maße von der Säurekonzentration abhängig war.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure wurde, wie schon erwähnt, von LOWRY und WEST untersucht. Sie stellten empirische Formeln auf, nach welchen der Gleichgewichtszustand bei beliebiger Schwefelsäurekonzentration sollte berechnet werden können. Das Gleichgewicht wird mit erhöhter Säurekonzentration sehr kräftig zugunsten der CAROSchen Säure verschoben.

¹⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 291.

²⁾ *Z. f. Elektrochem.* **9** (1903), 719.

Auch konnten sie feststellen, daß sich das Gleichgewicht bei konzentrierter Säure viel schneller als bei verdünnter Säure einstellt. Naturgemäß ist das Gleichgewicht von beiden Seiten erreichbar, obgleich dies nicht genau nachgewiesen werden konnte.

Die eben erwähnten Untersuchungen beziehen sich auf den Fall, wo viel Schwefelsäure zugegen ist. Andererseits sind Versuche ausgeführt, um die Zersetzung der Persulfate ohne oder in Gegenwart von verhältnismäßig wenig Schwefelsäure zu studieren. Der erste diesbezügliche kinetische Versuch ist von TARUGI¹⁾ ausgeführt worden und beschränkt sich auf die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit einer wässrigen Kaliumpersulfatlösung bei 95°. Er fand, daß die Umwandlung der monomolekularen Formel vollkommen entspricht, indem er zu verschiedenen Zeiten das unzersetzte Persulfat bestimmte. Die gleiche Frage ist von LEVI und MIGLIORINI²⁾ in größerem Maßstabe behandelt worden. Diese Verfasser untersuchten die Zersetzungsgeschwindigkeit von Kalium-, Natrium- und Ammoniumpersulfat in wässriger Lösung bei einigen verschiedenen Temperaturen und fanden in Übereinstimmung mit TARUGI, daß die Reaktion als monomolekular bezeichnet werden konnte, sofern es sich um Kalium- und Natriumpersulfat handelte; beim Ammoniumpersulfat traten Störungen dadurch ein, daß durch Oxydation von Ammoniak wechselnde Mengen Salpetersäure gebildet wurden. Ferner untersuchten sie die Zersetzung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, sowie von Alkali und konnten dabei feststellen, daß alle beide die Reaktion beschleunigten, und zwar bei den benutzten Konzentrationen diesen proportional; die Geschwindigkeitskonstante wies bei Gegenwart von Schwefelsäure jedenfalls einen Gang auf, merkwürdigerweise in dem Sinne, daß sie mit fortschreitender Reaktion abnahm. Ähnliche Versuche wurden später von GREEN und MASSON³⁾ ausgeführt, welche sich noch auf andere Salze der Überschwefelsäure sowie auf diese Säure selbst erstreckten. In bezug auf die Kalium- und Natriumsalze konnten sie die Ergebnisse von LEVI und MIGLIORINI bestätigen.

In dem Vorhergehenden habe ich nichts über die Methoden erwähnt, welche die verschiedenen Verfasser zur Bestimmung der in Frage kommenden Stoffe verwendet haben. Es kann sogleich

¹⁾ *Gaz. chim. ital.* **32**. II (1902), 383.

²⁾ *Gaz. chim. ital.* **36**. II (1906), 599.

³⁾ *Journ. Chem. Soc.* **97** (1910), 2083.

gesagt werden, daß diese in mancher Hinsicht unvollkommen waren, und die Folge davon muß sein, daß die Ergebnisse vieler Autoren nur angenähert richtig sein können. Am zuverlässigsten dürften die Untersuchungen von TARUGI und diejenige von LEVI und MIGLIORINI sein. Es ist bemerkenswert, daß kein Versuch gemacht worden ist, die Kinetik der ganzen Umwandlung Überschwefelsäure \rightarrow CAROSche Säure \rightarrow Wasserstoffsperoxyd eingehend zu studieren, obgleich diese durch die Wahl geeigneter Versuchsbedingungen mit einer für genaue Messungen passende Geschwindigkeit durchführbar ist. Eine solche Untersuchung fordert aber unbedingt das Vorhandensein einer zuverlässigen Analysenmethode, mittels welcher Überschwefelsäure, CAROSche Säure und Wasserstoffsperoxyd in einem Gemische genau bestimmt werden können. Bei einem oberflächlichen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Methoden scheint es, als ob diese Frage schon längst gelöst worden wäre, aber bei näherer Prüfung findet man, daß unter ihnen keine den Ansprüchen genügen, welche für eine derartige Untersuchung aufgestellt werden müssen. Es war deshalb die erste Aufgabe, die ich zu lösen hatte, eine befriedigende Analysenmethode auszufinden, wenn ich mich dafür entschloß, die fragliche Reaktion zu studieren. Nach vielerlei Versuchen gelang es schließlich, und ich will im folgenden zunächst eine Beschreibung dieser Methode liefern. Der Vollständigkeit halber, sowie um einen besseren Überblick über die Verhältnisse zu erzielen, sei es gestattet, gleichzeitig eine kurze Erwähnung der wichtigsten bisher verwendeten Methoden zur Bestimmung der einzelnen Stoffe zu geben.

Bestimmung von Überschwefelsäure, Caroscher Säure und Wasserstoffsperoxyd.

Das auffallendste Merkmal sämtlicher dieser Stoffe ist ihr Oxydationsvermögen. Es dürfte fast keine andere Eigenschaft geben, die geeignet wäre, zu ihrer quantitativen Bestimmung zu dienen. Demzufolge scheint diese Aufgabe von vornherein ganz schwierig, aber glücklicherweise verhalten sich die drei Körper in bezug auf Oxydationsvermögen recht verschieden, so daß es trotzdem die Möglichkeit gibt, das Ziel zu erreichen.

Was zunächst die Überschwefelsäure betrifft, so ist die von MARSHALL, LÖWENHERZ, MÖLLER, POLECK, ELBS und SCHÖNHERR u. a. benutzte, aber besonders von LE BLANC und ECKARDT¹⁾ genau be-

¹⁾ *Z. f. Elektrochem.* 5 (1899), 355.

schriebene Bestimmungsmethode sehr vorzüglich. Sie besteht darin, daß man zu der Probe einen Überschuß von einer Schwefelsäure enthaltenden Ferrosulfatlösung setzt, deren Gehalt man unmittelbar vorher mittels Kaliumpermanganat festgestellt hat, wonach man das Gemisch auf 60—80° erwärmt, da die Reduktion der Überschwefelsäure sofort erfolgt. Schließlich titriert man nach Abkühlung den Überschuß an Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat zurück.

Die Reduktion der Überschwefelsäure oder des Persulfates kann auch bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden, sofern ein großer Überschuß an Ferrosulfat zugesetzt wird. Erwärmt man die Lösung, so kann man jedoch mit einem geringen Überschuß auskommen, und es dürfte stets das Erwärmen zu empfehlen sein. Diese Methode gibt sehr gute Resultate und scheint allen anderen vorgeschlagenen überlegen zu sein, zumal da auch verdünnte Lösungen sich mit der gleichen Genauigkeit bestimmen lassen wie konzentrierte. Es ist darauf zu achten, daß der blinde Versuch stets unter genau den gleichen Bedingungen angestellt wird, wie die eigentliche Bestimmung. Die Benutzung einer Kohlensäureatmosphäre, wie bisweilen vorgeschrieben wird, ist nicht notwendig.

TARUGI (loc. cit.) benutzte zur Bestimmung von Persulfaten das Verhalten, daß bei ihrer Zersetzung freie Schwefelsäure entsteht, die azidimetrisch bestimmt wurde. Die Lösung wurde, um vollständige Zersetzung zu erzielen, während 20 Minuten gekocht. LEVI und MIGLIORINI benutzten bei ihrer obenerwähnten Arbeit diese Methode, allerdings mit der Abänderung, daß die Dauer des Erhitzens auf 35 Minuten ausgedehnt wurde.

Diese Methode ist zwar sehr einfach, gibt aber kaum so genaue Resultate wie die vorige. Nach meiner Erfahrung genügt das Kochen während 35 Minuten nicht, um vollständige Zersetzung herbeizuführen, wenigstens nicht, wenn man mit sehr reinem Kaliumpersulfat arbeitet. Bei Lösungen, welche viel freie Schwefelsäure enthalten, kann die Methode nicht benutzt werden, weil die Berechnung aus kleinen Aziditätsunterschieden zu ungenau wird. Bei Lösungen von freier Überschwefelsäure ist sie vielfach benutzt worden, indem man die Azidität vor und nach dem Zerkochen bestimmt hat. Dies ist allerdings nur dann statthaft, wenn keine CAROSCHE Säure vorhanden ist, weil sich diese den gebräuchlichen Indikatoren gegenüber als eine einbasische Säure verhält, während die Überschwefelsäure und die Schwefelsäure zwei-basisch sind.

Auch jodometrische Methoden sind zur Bestimmung der Überschwefelsäure vorgeschlagen worden.

Die einzige Methode, die zur Bestimmung der CAROSCHEN Säure verwendet worden ist, basiert auf dem Verhalten, daß diese Säure aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung außerordentlich viel schneller Jod ausscheidet als die Überschwefelsäure. v. BAEYER und VILLIGER¹⁾ machten von dieser Eigenschaft Gebrauch und suchten die CAROSCHE Säure bei Gegenwart von sowohl Überschwefelsäure als Wasserstoffsperoxyd zu bestimmen. Letzteres wurde zunächst nach der gewöhnlichen Methode mit Kaliumpermanganat bestimmt, was dadurch möglich erscheint, daß weder die CAROSCHE Säure noch die Überschwefelsäure auf Kaliumpermanganat einwirken. Die hinreichend verdünnte und mit Kaliumjodid versetzte Lösung wurde sodann bis zur Entfärbung mit Thiosulfat titriert. Nach kurzer Zeit trat wieder Färbung ein, welche nun von der Wirkung der Überschwefelsäure herrührte, und erst nach 12—24 Stunden beendet war. Die Verfasser bemerken, daß das Verfahren natürlich nicht vollständig genau ist, es lieferte aber für ihren Zweck hinreichend genaue Werte. Bei den Nachtitrationen wurde übrigens immer ein blinder Versuch angestellt und das dabei erhaltene Jod abgezogen. Nähere Angaben über diese Korrektion fehlen.

Zur Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd kommt vor allem die direkte Titration mit Kaliumpermanganat in Betracht, die an Genauigkeit und Einfachheit jedes andere Verfahren übertrifft. Nur in seltenen Fällen versagt diese Methode, und zwar ist dies der Fall, wenn das Wasserstoffsperoxyd andere Stoffe enthält, die von Kaliumpermanganat angegriffen werden, z. B. gewisse Konservierungsmittel. Auch in einem anderen Falle gibt diese Methode unbefriedigende Resultate, und das ist gerade, wenn Überschwefelsäure oder CAROSCHE Säure neben Wasserstoffsperoxyd zugegen sind. Diese Tatsache wurde von PRICE²⁾ und FRIEND³⁾ entdeckt, denn letzterer⁴⁾ konnte nachweisen, daß, wenn man Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Überschwefelsäure mit Permanganat titriert, so induziert die Reaktion zwischen Permanganat und Wasserstoffsperoxyd eine Reaktion zwischen Wasser-

¹⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 34 (1901), 854.

²⁾ *Journ. Chem. Soc.* 83 (1903), 546.

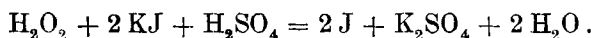
³⁾ *Journ. Chem. Soc.* 85 (1904), 597.

⁴⁾ *Journ. Chem. Soc.* 85 (1904), 1533; vgl. auch ebenda 89 (1906), 1092.

stoffsperoxyd und Überschwefelsäure gemäß der früher zitierten Gleichung (6).

Da nun allgemein die Induktion um so beträchtlicher ist, je langsamer die induzierende Reaktion verläuft, so empfiehlt FRIEND, die Titration möglichst schnell auszuführen, das Volumen der Lösung möglichst klein zu halten und einen großen Überschuß an Schwefelsäure zu verwenden. Nach SKRABAL¹⁾ läßt sich die induzierte Reaktion durch Zusatz von Manganosulfat eliminieren, also das gleiche Mittel, das in dem vollständig analogen Falle, der bekannten Permanganat-Salzsäurereaktion, so gute Dienste leistet. Durch diese Vorsichtsmaßregeln sollte es gelingen, ziemlich gute Resultate zu erhalten, wenn Überschwefelsäure zugegen war, was ich gleichfalls habe bestätigen können. Anders verhält es sich aber nach meiner Erfahrung, wenn CAROSCHE Säure vorhanden ist. Es wird dabei die analoge Reaktion (7) induziert. In diesem Falle gelingt es aber nicht, durch die obigen Mittel diese sekundäre Reaktion zu verhindern, wie ich aus vielen Versuchen gefunden habe. Es treten stets bei der Titration mit Kaliumpermanganat Sauerstoffverluste auf, welche einen Betrag von vielen Prozenten des vorhandenen aktiven Sauerstoffes erreichen können. Bei Gegenwart von CAROSCHER Säure kann somit die Permanganatmethode zur Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd niemals benutzt werden, wenn es sich um genaue Resultate handelt.

Von THOMS²⁾ ist das vielfach benutzte jodometrische Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffsperoxydes eingeführt worden, das gewöhnlich in der von RUPP³⁾ modifizierten Form benutzt wird. Wasserstoffsperoxyd setzt sich mit angesäuerter Jodkaliumlösung nach folgender Gleichung um:



Behufs Titration wird eine geeignete Menge H_2O_2 -Lösung mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und so viel Wasser versetzt, daß das Gesamtvolumen 25—30 ccm beträgt, und in dieser Flüssigkeit 1 g Kaliumjodid gelöst. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wird alsdann die ausgeschiedene Jodmenge mit Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Kaliumjodid

¹⁾ SKRABAL, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. AHRENS-HERZ-Sammlung. Stuttgart 1908, S. 35, Fußnote 2.

²⁾ Arch. d. Pharmazie 225 (1887), 341.

³⁾ Arch. d. Pharmazie 238 (1900), 156.

verläuft in nicht stark verdünnten Lösungen ziemlich schnell, aber diese Geschwindigkeit ist jedenfalls viel geringer, als diejenige zwischen CAROScher Säure und Kaliumjodid. In stark verdünnten Lösungen macht sich dieser Unterschied besonders bemerkbar, indem es sehr lange Zeit dauert, bis die Umsetzung zwischen Wasserstoffsperoxyd und Kaliumjodid zu Ende verlaufen ist, während die Umsetzung zwischen CAROScher Säure und Kaliumjodid auch in den verdünntesten Lösungen fast momentan statthat. Andererseits reagiert Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumjodid viel schneller als die Überschwefelsäure.

Aus dem eben Gesagten geht hervor, daß die jodometrische Bestimmung des Wasserstoffsperoxydes nach dem obigen Verfahren nur dann in Frage kommen kann, wenn das Flüssigkeitsvolumen klein gehalten werden kann. Es ist mir indessen gelungen, das Verfahren so zu modifizieren, daß die Bestimmung auch in stark verdünnten Lösungen ausgeführt werden kann, und zwar ohne daß das Gemisch zur Abscheidung des Jodes lange Zeit zu stehen braucht. Die Abänderung besteht lediglich darin, daß die Titration mit einer Natriumsulfitlösung anstatt mit Natriumthiosulfat ausgeführt wird. Bekanntlich kann Natriumsulfit mit Jod genau bestimmt werden, wenn man nur die Sulfitlösung in die Jodlösung fließen läßt, und umgekehrt kann also Jod mittels einer Sulfitlösung bestimmt werden, wenn man ihren Titer unmittelbar vorher gegen eine bekannte Jodlösung festgestellt hat. Nun reagiert aber Natriumsulfit auch mit einer angesäuerten Wasserstoffsperoxydlösung sehr schnell, und zwar schneller als mit Jod von der gleichen Konzentration. Wenn man also eine beliebig verdünnte Wasserstoffsperoxydlösung mit einer titrierten Natriumsulfitlösung versetzt, so findet anfänglich die Reaktion hauptsächlich zwischen Sulfit und Wasserstoffsperoxyd statt, und die Jodfarbe verschwindet jedenfalls nicht früher vollständig, als alles Wasserstoffsperoxyd reduziert worden ist. Stärke wird in gewöhnlicher Weise als Indikator benutzt. Bei sehr verdünnten Lösungen kann es vorkommen, daß die Blaufärbung am Ende der Reaktion ziemlich schwach ist, daß also die Lösung bei dem Übergange aus Dunkelblau in Farblos länger als gewöhnlich hellblau ist, aber der Endpunkt ist trotzdem sehr deutlich. Bei vielen Kontrollversuchen an Wasserstoffsperoxydlösungen von verschiedener Stärke ergaben sich stets Werte, die mit denjenigen, welche mittels der Permanganatmethode erhalten wurden, vorzüglich übereinstimmten.

Ein Nachteil bei diesem Verfahren ist natürlich die geringe Haltbarkeit der Sulfitlösung. Das Aufbewahren derselben unter einer Kohlensäureatmosphäre ist sehr zu empfehlen, aber man darf es niemals unterlassen, unmittelbar vor oder nach jeder Bestimmung den Gehalt gegen Jod zu prüfen. Sehr zweckmäßig ist es, wenn man Doppelbestimmungen ausführt, die Titerstellung zwischen den beiden Bestimmungen auszuführen. Wenn man berücksichtigt, daß die Titration sofort nach dem Jodkaliumzusätze vorgenommen werden kann, so gelingt es jedoch, trotz dieser Prüfung, eine Bestimmung in viel kürzerer Zeit auszuführen als mittels der ursprünglichen THOMS-RUPPSchen Methode.

Zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd kann die besprochene Methode allerdings nicht dann verwendet werden, wenn andere oxydierende Substanzen zugegen sind, die Jodion zu oxydieren fähig sind, z. B. CAROSche Säure. Da aber diese augenblicklich eine ihr äquivalente Menge Jod ausscheidet, so kann eben aus diesem Grunde die Gesamtmenge aktiven Sauerstoffs, der in der Form von CAROScher Säure und Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, genau bestimmt werden. Übrigens sei hier erwähnt, daß die CAROSche Säure selber von Natriumsulfit momentan reduziert wird, dagegen wird Überschwefelsäure kaum oder wenigstens äußerst langsam davon angegriffen.

Wie wir oben gesehen haben, wirken sowohl CAROSche Säure wie Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure auf Jodion oxydierend ein, und zwar die CAROSche Säure augenblicklich, Wasserstoffsuperoxyd hingegen viel langsamer, aber jedenfalls viel schneller als die Überschwefelsäure. Durch geeignete Verdünnung hat man es in der Hand, die Geschwindigkeit innerhalb weiter Grenzen zu regulieren, mit welcher die beiden letztgenannten Stoffe einwirken sollen. Wenn nun ein Gemisch aus Überschwefelsäure, CAROScher Säure und Wasserstoffsuperoxyd vorliegt, so kann man die Lösung immer so weit verdünnen, daß nach dem Zusätze von Kaliumjodid die durch das Wasserstoffsuperoxyd während einiger Minuten ausgeschiedene Jodmenge ganz gering bleibt; die von der Überschwefelsäure während der gleichen Zeit ausgeschiedene Jodmenge kommt dann jener weit hinterher. Trotz der bisweilen starken Verdünnung wird sofort eine der vorhandenen Menge CAROScher Säure äquivalente Jodmenge in Freiheit gesetzt. Wenn man gleich beim Zusätze des Kaliumjodids die Zeit notiert, und sodann unmittelbar das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung titriert

und die Zeit im Augenblicke der Entfärbung wiederum notiert und ebenfalls die verbrauchte Menge der Titrierflüssigkeit abliest, so entspricht diese 1. der von der CAROSchen Säure ausgeschiedenen und 2. der während des notierten Zeitintervalles durch das Wasserstoffsperoxyd und die Überschwefelsäure in Freiheit gesetzten Jodmenge. Nach der Entfärbung bläut sich die Lösung von neuem in dem Maße, wie die Einwirkung der letztgenannten Stoffe fortschreitet. Man setzt vorsichtig aus der Bürette Natriumthiosulfat in der Weise zu, daß das Gemisch gerade nach der gleichen Zeit, die für die Haupttitrierung erforderlich war, eben farblos wird. Unter der Voraussetzung, daß in gleichen Zeiten gleiche Mengen Jod von dem Wasserstoffsperoxyde und der Überschwefelsäure ausgeschieden werden, bekommt man hierdurch Aufschluß darüber, wieviel Jod während der Dauer der Haupttitration auf das Konto dieser Stoffe kommt, und man hat nur die Differenz zwischen den beiden Ablesungen von dem zuerst gefundenen Betrag abzuziehen, um die Menge Thiosulfat zu finden, welche dem durch die CAROSche Säure allein ausgeschiedenen Jod entspricht. Um noch größere Genauigkeit beim Feststellen der Korrekptionsgröße zu erzielen, kann man mehrmals in gleichen Zeitintervallen nacheinander die Lösung entfärben, und schließlich das Mittel der jedesmal gefundenen Korrekptionsgrößen berechnen. Man findet dabei, daß diese untereinander sehr gut übereinstimmen, was ein Beweis dafür ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jodion und den fraglichen Oxydationsmitteln am Anfange der Reaktion als konstant angesehen werden darf. Eine Hauptbedingung ist jedoch, daß die zu untersuchende Lösung genügend verdünnt ist; auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit bei etwas konzentrierterer Lösung konstant wäre, so würden große Schwierigkeiten entstehen, die Entfärbung gerade in dem richtigen Augenblicke zu erzeugen. Die Korrekption sollte niemals 0,3 ccm zehntelnormales Thiosulfat pro Minute überschreiten; wenn sie größer ausfallen würde, so führt man die Bestimmung mit einer neuen Probe bei stärkerer Verdünnung aus.

Es hat sich am zweckmäßigsten erwiesen, für die Zeitbestimmung ein Chronoskop zu verwenden; dieses setzt man gerade dann in Gang, wenn die Jodkaliumlösung eingegossen wird. Die Titration treibt man am besten so, daß die Entfärbung nach ganzen oder halben Minuten herbeigeführt wird. Man braucht bei dem Titrieren keine Eile zu haben, denn es ist ganz gleichgültig, ob die erste Entfärbung nach 1, 2 oder 3 Minuten oder sogar nach etwas längerer

Zeit eintritt. Selbstverständlich muß man darauf achten, daß die Titrierflüssigkeit Zeit hat, in der Bürette vollständig herunterzuffießen.

Einen anderen Beweis dafür, daß man durch dieses Verfahren richtige Werte erhält, liefert die Tatsache, daß man bei der Untersuchung einer und derselben Lösung bei verschiedenen Verdünnungen, wo natürlich der Korrektionsbetrag verschieden ausfällt, vollständig übereinstimmende Resultate erhält.

Wenn die CAROSCHE Säure bestimmt worden ist, so führt man mit einer anderen, gleich großen Probe die Bestimmung von CAROSCHER Säure und Wasserstoffsperoxyd in genau der gleichen Weise aus, nur mit dem Unterschiede, daß man statt Natriumthiosulfat Natriumsulfit zur Titration verwendet. Man titriert dann zunächst: 1. unverändertes Wasserstoffsperoxyd; 2. das der CAROSCHEN Säure entsprechende Jod; 3. das durch Wasserstoffsperoxyd ausgeschiedene Jod und 4. diejenige Jodmenge, welche während der Titration durch die Überschwefelsäure in Freiheit gesetzt worden ist. Diese letztgenannte Menge bestimmt man durch Nachtitrieren in der früher beschriebenen Weise und zieht die dazu erforderliche Sulfitmenge von der bei der Haupttitration gefundenen ab, denn von den oxydierenden Stoffen ist nunmehr die Überschwefelsäure allein zugegen.

Es ist somit 1. die CAROSCHE Säure und 2. die Summe von CAROSCHER Säure und Wasserstoffsperoxyd bestimmt worden. Der Gehalt an Wasserstoffsperoxyd kann also aus der Differenz berechnet werden.

Da bei diesen beiden Bestimmungen das eine Mal Natriumthiosulfat, das andere Mal Natriumsulfit zur Titration verwendet wird, und da die Trennung darauf beruht, so ist es von größter Wichtigkeit, daß die Thiosulfatlösung kein Sulfit enthält. Wenn man reines Natriumthiosulfat und kohlenstoffsaures Wasser zur Bereitung der Thiosulfatlösung benutzt und dieselbe in gut geschlossenen Flaschen, am besten aus Jenaer Glas, aufbewahrt, so hat es keine Gefahr, daß schweflige Säure entstehen wird. Man sollte jedenfalls nie unterlassen, die Thiosulfatlösung auf schweflige Säure zu prüfen, was nach dem Verfahren von *Вотодек*¹⁾ mittels einer Lösung von Fuchsin und Malachitgrün geschehen kann.

Die Überschwefelsäure bestimmt man schließlich in der Weise,

¹⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40 (1907), 414; TREADWELL, Lehrbuch der analyt. Chemie, 8. Aufl., I. Bd., S. 376.

daß man in einer dritten, den anderen gleichen Probe die CAROSCHE Säure und das Wasserstoffsperoxyd dadurch reduziert, daß man die eben gefundene Natriumsulfitmenge, nach angebrachter Korrektur, zusetzt. Man hat dann eine Lösung, die von den zu bestimmenden Substanzen ausschließlich Überschwefelsäure enthält. Diese kann sodann ohne weiteres mittels der Ferrosulfat-Permanganatmethode bestimmt werden. Es ist unbedingt nötig, daß die Reduktion unmittelbar nach der Bestimmung der CAROSCHEN Säure und des Wasserstoffsperoxyds ausgeführt wird, damit die Natriumsulfitlösung nicht Zeit hat, ihren Titer zu ändern.

Diese Methode wurde zunächst in der Weise geprüft, daß eine genau gewogene Menge möglichst reinen Kaliumpersulfats von bekanntem Gehalte mit ziemlich konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur während einiger Minuten behandelt wurde, wobei das Kaliumpersulfat teilweise in CAROSCHE Säure und Wasserstoffsperoxyd überging, ohne daß Sauerstoffverluste auftraten. Danach wurde das Gemisch in viel Wasser gegossen, um die Reaktion zu sistieren, und die so erhaltene Lösung wurde teils direkt, teils nach Zusatz von genau bekannten Mengen Kaliumpersulfat oder Wasserstoffsperoxyd analysiert. Durch die Zusätze konnten sehr verschiedene Verhältnisse der zu bestimmenden Körper erzeugt werden. Im übrigen wurden die Bestimmungen genau so ausgeführt, wie bei den unten angeführten Versuchsreihen beschrieben worden ist. Die Ergebnisse wurden als aktiver Sauerstoff in Prozenten der vom Anfang an vorhandenen Menge berechnet. Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Fehler überschritten niemals $\frac{1}{3}\%$, während nach dem oben erwähnten Verfahren von v. BAEYER und VILLIGER die Fehler mitunter einen Betrag bis 6% erreichen konnten.

Um die Zersetzung der Überschwefelsäure durch die Einwirkung von Schwefelsäure zu studieren, wäre es natürlich am besten gewesen, wenn man als Ausgangsmaterial reine Überschwefelsäure hätte verwenden können. Da nun aber Überschwefelsäure nur sehr schwierig frei von Verunreinigungen dargestellt werden kann, und außerdem nicht genügend beständig ist, so wurde es vorgezogen, ein Material zu verwenden, das rein und ein für allemal in so großen Mengen in haltbarer Form dargestellt werden konnte, daß es für die ganze Untersuchung hinreichend und somit in allen Fällen gleichförmig war. Deshalb wurde Kaliumpersulfat gewählt,

das durch wiederholtes Umkristallisieren aus warmem Wasser und schließliches Waschen der Kristalle mit kaltem Wasser gereinigt wurde. Da die hier in Frage kommenden Lösungen mit einem beträchtlichen Überschuß von Schwefelsäure bereitet worden sind, so dürfte man annehmen können, daß sie sich wie Lösungen von Überschwefelsäure in Schwefelsäure verhalten sollen. Der Gehalt des Kaliumpersulfats wurde mittels der Ferrosulfatmethode bestimmt; als Mittel von 6 Analysen wurde 99,54 % erhalten.

Es war von der allergrößten Wichtigkeit, daß die Materialien vollständig rein waren, denn bekanntlich sind die Zersetzungsprodukte der Überschwefelsäure gegen mancherlei Katalysatoren äußerst empfindlich, so daß, wenn katalytisch wirkende Verunreinigungen zugegen wären, man stets mit Sauerstoffverlusten zu rechnen hätte, welche die Ergebnisse komplizieren und die Hauptreaktionen verzerren würden. Zwar ließen sich Sauerstoffverluste bei lange dauernden Versuchen nicht vermeiden, aber immerhin auf so kleine Beträge beschränken, daß man die Hauptreaktionen während genügend langer Zeit verfolgen konnte, um ein klares Bild der obwaltenden Verhältnisse zu bekommen. Ebenso wie die größte Reinheit des Kaliumpersulfats nötig war, mußte auch die Schwefelsäure mit besonderer Sorgfalt gereinigt werden. Dies geschah lediglich durch wiederholtes Destillieren derselben in Apparaten aus Quarzglas. Zur Verdünnung der Schwefelsäure wurde „Leitfähigkeitswasser“ benutzt. Ferner erwies es sich, daß man auch auf die Beschaffenheit der Gefäße Rücksicht nehmen mußte, denn ich fand, daß in Kolben aus Jenaer Glas etwas größere Sauerstoffverluste auftraten, als wenn Quarzglaskolben verwendet wurden. Deshalb ließ ich stets die Reaktionen sich in Quarzglasgefäßen abspielen.

Die Versuche wurden alle auf folgende Weise ausgeführt. Etwa 2 g des in einem Achatmörser sehr fein gepulverten Kaliumpersulfats wurde in einem Wägegläschen genau gewogen und sodann möglichst vollständig in den trocknen Quarzkolben eingebracht. 100 ccm der im Thermostaten vorgewärmten Schwefelsäure wurde sodann rasch in den Kolben hineingegossen, nachdem mit einem Teile derselben das Wägegläschen ausgespült worden war. Die Zeit der Einwirkung wurde von diesem Punkte berechnet. Der Kolben wurde kräftig umgeschwenkt und sofort in den Thermostaten hineingetaucht. Das Umschwenken wurde in dem Thermostatenwasser so lange fortgesetzt, bis alles Persulfat gelöst worden war, was wegen der feinen Zerteilung ziemlich rasch vor sich ging.

Der mit einem Stöpsel lose verschlossene Kolben blieb dann während der fraglichen Zeit in dem Thermostaten gelassen, in welchem für kräftige Rührung gesorgt war und wo das Verdampfen des Wassers durch eine Ölschicht verhindert wurde. Wenn die Zeit der Einwirkung zu Ende war, wurde der Inhalt des Kolbens rasch in etwa 600 ccm kaltes Wasser gegossen und der Kolben sofort mit Wasser nachgespült. Die Reaktion wurde dabei vollständig sistiert, was ich durch Analysen, die mit einem Zeitunterschied von mehreren Stunden ausgeführt wurden, feststellen konnte. Das Gemisch wurde sodann in einem Meßkolben auf 1 Liter verdünnt und aus dieser Lösung Portionen von je 200 ccm entnommen, die zu den einzelnen Bestimmungen verwendet wurden. Auf jede Probe kam also etwa 0,40 g Kaliumpersulfat und dessen Zersetzungsprodukte, was ungefähr 30 ccm einer zehntelnormalen Titrierflüssigkeit entspricht.

Zu diesem Verfahren seien folgende Bemerkungen angeführt. In allen den in dieser Arbeit zu beschreibenden Versuchen wurde die Temperatur bei $50,0^{\circ}$ gehalten, und sie schwankte bei den längere Zeit dauernden Versuchen nur wenige Zehntelgrade. Die Konzentrationen der Schwefelsäure, welche benutzt wurden, waren bezw. 10-, 7,53- und 5fach äquivalentnormal bei 18° . Bei der Zersetzung des Persulfats entsteht zwar Schwefelsäure, so daß die Konzentration derselben während des Versuchs nicht völlig konstant bleibt. Aber dadurch, daß die vom Anfang an zugesetzte Schwefelsäuremenge im Verhältnis zu der Persulfatmenge sehr groß war, sowie dadurch, daß bei keinem Versuche eine vollständige Zersetzung herbeigeführt wurde, änderte sich jedenfalls die Säurekonzentration nur wenig. Es wurden mehrmals Kontrollversuche bei anderem Verhältnis zwischen Persulfat und Schwefelsäure ausgeführt, aber es wurden stets innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Resultate erhalten. Noch größere Mengen von Schwefelsäure zu verwenden, war nicht zweckmäßig, weil man dann mit sehr großen Flüssigkeitsvolumina operieren müßte. Die Resultate wurden stets als aktiver Sauerstoff in Bruchteilen von der anfänglich in der Form von Kaliumpersulfat zugesetzten Menge berechnet, d. h. die Anfangskonzentration ist in jedem Falle gleich Eins gesetzt, was dann zulässig sein muß, wenn die aktive Masse der Schwefelsäure als konstant angesehen werden darf.

Das Verfahren ist mit einigen unvermeidlichen Fehlerquellen verknüpft. Die wichtigste von diesen hat ihren Grund darin, daß sich das Persulfat nicht sofort löst, wodurch die Schwefelsäure schon

vom Anfang an nicht zu voller Wirkung kommt. Die Reaktion wird dadurch etwas verzögert. Die dadurch bedingten Fehler machen sich natürlich bei den kurzdauernden Versuchen am meisten geltend, und man kann bei den folgenden Versuchsreihen beobachten, daß bei kurzen Zeiten die unzersetzte Persulfatmenge durchweg etwas größer ist, als wie sie der Berechnung nach sein sollte. Zum Teil könnte vielleicht dieses Verhalten auch durch die dank der Zersetzung etwas erhöhte Säurekonzentration bedingt sein. Eine andere Fehlerquelle liegt darin, daß sich die Schwefelsäure bei dem Eingießen in den Reaktionskolben etwas abkühlt. Der Kolben, der mit dem Kaliumpersulfat beschickt ist, darf nicht vorgewärmt werden, denn festes Kaliumpersulfat zersetzt sich durch Erhitzen sehr leicht, eine Reaktion, die durch die Wärmeentwicklung starke Selbstbeschleunigung aufweist. Auch diese Fehlerquelle hat bei kurzdauernden Versuchen ihre größte Bedeutung und wirkt gleichfalls in verzögernder Richtung. Schließlich lassen sich Anfang und Ende der Einwirkung nicht vollständig scharf bestimmen, weil das Übergießen der Flüssigkeiten immer etwas Zeit beansprucht. Der Einfluß davon dürfte immerhin gering sein.

Da sich alle diese Fehlerquellen um so kräftiger geltend machen, je kürzere Zeit die Einwirkung dauert, so ist es ersichtlich, daß man aus diesem Grunde eine gewisse Mindestdauer nicht unterschreiten darf, welche von der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit abhängig ist. Um aber ein vollständiges Bild von den Vorgängen zu erhalten, mußten die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß man auch den anfänglichen Verlauf sicher überblicken konnte. Die Geschwindigkeit kann im weitesten Maße sowohl durch Variation der Schwefelsäurekonzentration wie der Temperatur geregelt werden. Um möglicherweise über einen etwaigen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Dissoziation der Schwefelsäure Aufschluß bekommen zu können, wurde ein solches Gebiet der Schwefelsäurekonzentration gewählt, innerhalb welchem die maximale Leitfähigkeit liegt. Die für diesen Fall günstigste Temperatur war 50°.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt worden. Es bedeutet t die Dauer der Einwirkung in Sekunden; in den folgenden Kolumnen stehen unter jedem Körper links die durch die Analyse gefundenen Mengen und rechts die nach den später angeführten Formeln berechneten Werte; in der letzten Kolumne schließlich ist die Summe von den gefundenen Mengen

der drei Bestandteile, Überschwefelsäure, CAROScher Säure und Wasserstoffsperoxyd angeführt, woraus also die jeweiligen Sauerstoffverluste ersehen werden können. Die Angaben beziehen sich, wie schon erwähnt, auf den aktiven Sauerstoff in Bruchteilen von demjenigen, der als Ausgangsmaterial verwendeten Kaliumpersulfatmenge. Die Umwandlungen wurden so weit verfolgt, bis die Sauerstoffverluste einen Betrag von 2—3% erreichten.

Tabelle 1.

Schwefelsäurekonzentration: 10-normal.

$$k_1 = 0,08758, \quad k_2 = 0,00224.$$

t	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = x$		$\text{H}_2\text{SO}_5 = y$		$\text{H}_2\text{O}_2 = z$		Summe $x + y + z$
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
10	0,423	0,417	0,569	0,576	0,006	0,007	0,998
15	0,264	0,269	0,724	0,716	0,013	0,015	1,001
19	0,194	0,189	0,787	0,789	0,019	0,022	1,000
30	0,074	0,072	0,886	0,885	0,038	0,043	0,998
40	0,032	0,030	0,911	0,907	0,053	0,063	0,996
50	0,015	0,013	0,905	0,904	0,078	0,083	0,998
60	0,010	0,005	0,894	0,892	0,092	0,103	0,996
80	0,003	0,001	0,857	0,857	0,131	0,142	0,991
100	0,002	0,000	0,815	0,820	0,176	0,180	0,993
120	0,001	0,000	0,777	0,784	0,211	0,216	0,989
210	—	—	0,618	0,641	0,369	0,359	0,987
300	—	—	0,511	0,523	0,468	0,477	0,979
420	—	—	0,381	0,400	0,596	0,600	0,977

Tabelle 2.

Schwefelsäurekonzentration: 7,53-normal.

$$k_1 = 0,03026, \quad k_2 = 0,000760.$$

t	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = x$		$\text{H}_2\text{SO}_5 = y$		$\text{H}_2\text{O}_2 = z$		Summe $x + y + z$
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
5	0,873	0,860	0,124	0,140	0,000	0,000	0,997
10	0,759	0,739	0,242	0,260	0,002	0,001	1,003
20	0,564	0,546	0,434	0,450	0,004	0,004	1,002
30	0,404	0,403	0,588	0,589	0,009	0,008	1,001
45	0,253	0,256	0,730	0,729	0,016	0,015	0,999
60	0,144	0,163	0,830	0,813	0,026	0,024	1,000
90	0,066	0,067	0,892	0,891	0,040	0,044	0,998
120	0,026	0,027	0,905	0,909	0,061	0,064	0,992
180	0,001	0,004	0,879	0,890	0,101	0,105	0,981
300	—	—	0,805	0,817	0,175	0,183	0,980
420	—	—	0,734	0,745	0,243	0,254	0,978

Tabelle 3.

Schwefelsäurekonzentration: 5-normal.

$$k_1 = 0,01043, \quad k_2 = 0,000262.$$

t	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = x$		$\text{H}_2\text{SO}_5 = y$		$\text{H}_2\text{O}_2 = z$		Summe $x + y + z$
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
10	0,921	0,901	0,080	0,099	0,001	0,000	1,002
30	0,744	0,731	0,253	0,268	0,001	0,001	0,998
60	0,535	0,535	0,455	0,461	0,001	0,004	0,990
120	0,276	0,286	0,698	0,701	0,010	0,013	0,984
180	0,142	0,153	0,815	0,822	0,019	0,025	0,976
240	0,073	0,082	0,870	0,879	0,031	0,043	0,974
360	0,022	0,023	0,889	0,909	0,057	0,068	0,968

Die in diesen Tabellen angeführten Resultate sind in den folgenden Figuren 1—3 graphisch dargestellt, wo als Abszissen die Zeit und als Ordinaten die berechneten Werte von Überschwefel-

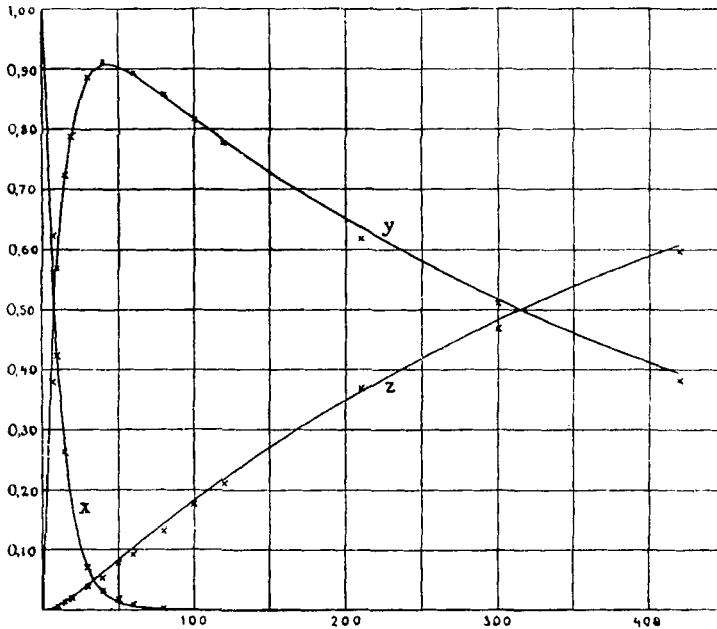


Fig. 1.

säure, CAROSCHER Säure und Wasserstoffsperoxyd eingetragen sind. Die Konzentrationen dieser Stoffe werden beziehungsweise mit x , y und z bezeichnet. Wenn man die Kurven der Fig. 1 und 2 betrachtet, so findet man sogleich, daß sie sich ähnlich verhalten, indem die x - t -Kurven steil absteigen, um sich ziemlich bald der

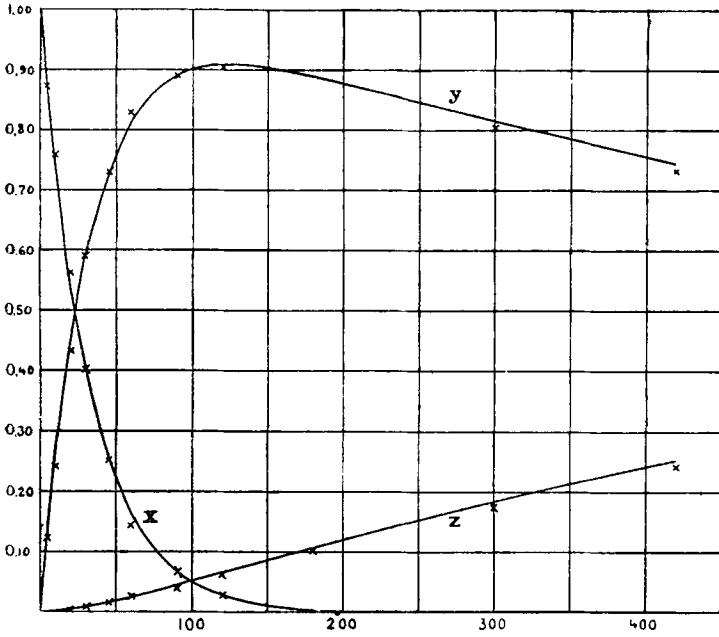


Fig. 2.

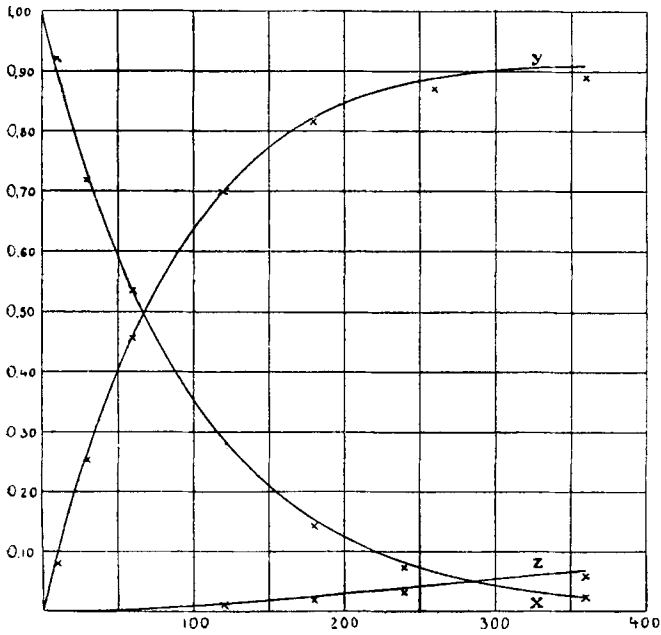


Fig. 3.

Abszissenachse asymptotisch zu nähern, gerade so wie es die Kurven des verschwindenden Stoffes bei vollständigen Reaktionen zu tun pflegen; die y - t -Kurven steigen rasch an, gehen durch ein Maximum, um sodann weniger steil abzustiegen; die x - t -Kurven schließlich tangieren im Ursprung die t -Achse und entfernen sich allmählich von dieser, gehen bei einem dem Maximum der y - t -Kurve etwa entsprechenden t -Werte durch einen Wendepunkt und steigen sodann, nach unten konkav, weiter. Bei den in der Fig. 3 dargestellten Kurven kommt dieses Verhalten nicht deutlich zum Vorschein, weil der Versuch unterbrochen worden ist, bevor der absteigende Ast der y - t -Kurve und der Wendepunkt der x - t -Kurve deutlich erreicht worden ist. Es ist jedoch wegen der Richtung der x - t -Kurve außer Zweifel, daß die y -Werte abzunehmen beginnen müssen, da die x -Werte bereits sehr niedrig sind, so daß folglich auch in diesem Falle der Verlauf der Reaktion demjenigen in früheren Fällen ähnlich sein muß.

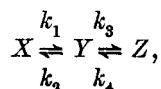
Aus den in die Tabellen eingeführten Daten, sowie aus den Figuren geht hervor, daß die in der unten beschriebenen Weise berechneten Werte meistens in guter Annäherung mit den gefundenen übereinstimmen; jedoch sieht man, daß die den größeren t -Werten entsprechenden y - und x -Werte stets etwas höher als die gefundenen liegen. Dies beruht darauf, daß ich bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nicht mit den tatsächlich gefundenen Werten gerechnet habe, sondern mit y - und x -Werten, welche mit je der Hälfte des jeweiligen Sauerstoffverlustes erhöht worden sind, weil die verwendeten Formeln auf diese Zersetzung nicht Rücksicht nehmen, sondern stets die Bedingung $x + y + z = 1$ erfüllt sein muß. Wir kommen auf diese Frage später zurück.

Wir wollen nun zunächst die Kinetik stufenweise verlaufender Reaktionen theoretisch betrachten. Dabei beschränken wir uns auf den Fall, daß sämtliche Teilreaktionen von der ersten Ordnung sind, weil es wahrscheinlich ist, daß dies bei der Zersetzung der Überschwefelsäure zutreffen soll. Was die erste Stufe, die Umwandlung in CAROSCHE Säure, betrifft, so wissen wir dies aus älteren Versuchen mit ziemlich großer Sicherheit (vgl. besonders die oben erwähnten Untersuchungen von MUGDAN), und es ist gleichfalls sehr wahrscheinlich, daß bei der Umwandlung der CAROSCHEN Säure in Wasserstoffsuperoxyd die Reaktion monomolekular verläuft, wenn überhaupt ein definierbarer Reaktionsverlauf bei den gewählten

Versuchsbedingungen und den gemachten Voraussetzungen zu erkennen ist.

Bei Folgereaktionen erster Ordnung können wir verschiedene Fälle unterscheiden, je nachdem alle, einige oder keine Teilreaktionen merklich reversibel sind. Das allgemeinste Problem umfaßt den Fall, wo alle Teilreaktionen „unvollständig“ verlaufen, und schließt in sich alle die übrigen ein. Dieses Problem ist von RAKOWSKI¹⁾ in Angriff genommen worden. Wenn wir uns auf derartige Folgereaktionen mit nur einer Zwischenstufe beschränken, was uns in dem gegebenen Falle in erster Linie interessiert, so ist die Kinetik solcher Reaktionen in Anschluß an die Gleichungen von RAKOWSKI, von LOWRY und JOHN²⁾ einer näheren Untersuchung unterworfen worden.

Die Umwandlung sei durch das folgende Schema dargestellt:



wo die k die Geschwindigkeitskoeffizienten in den Pfeilrichtungen bedeuten.

Aus dem Fundamentalsatze der chemischen Kinetik ergeben sich dann die Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -k_1 x + k_2 y, \\ \frac{dy}{dt} &= k_1 x - (k_2 + k_3) \cdot y + k_4 z, \\ \frac{dz}{dt} &= k_3 y - k_4 z, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

wenn x , y und z die bezüglichen Konzentrationen bei der Zeit t sind. Wegen ihrer Integration sei auf die zitierte Arbeit von LOWRY und JOHN verwiesen.

Die allgemeinen Integrale dieser Gleichungen werden jedoch sehr kompliziert. Beträchtlich vereinfacht werden aber dieselben, wenn die Geschwindigkeitskonstante k_3 gleich Null gesetzt werden kann. Wenn wir unseren Fall betrachten, so geht aus den Untersuchungen von WILLSTÄTTER und HAUENSTEIN hervor, daß es nur durch ungemein hohe Schwefelsäurekonzentration gelingt, aus Wasserstoffsperoxyd über CAROSCHE Säure nachweisbare Mengen von Über-

¹⁾ *Zeitschr. phys. Chem.* 57 (1906), 321.

²⁾ *Journ. Chem. Soc.* 97 (1910), 2634.

schwefelsäure zu erzeugen. Bei so verdünnter Säure, wie bei den vorstehend beschriebenen Versuchen verwendet worden ist, kann k_2 unbedenklich gleich Null gesetzt werden.

Dann erhält man als Lösungen des Gleichungssystems (8):

$$\left. \begin{aligned} x &= a \cdot e^{-k_1 t}, \\ y &= a \cdot \left\{ -\frac{k_1 - k_4}{k_1 - k_3 - k_4} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_3}{(k_3 + k_4)(k_1 - k_3 - k_4)} \cdot e^{-(k_3 + k_4)t} + \frac{k_4}{k_3 + k_4} \right\}, \\ z &= a \cdot \left\{ \frac{k_3}{k_1 - k_3 - k_4} \cdot e^{-k_1 t} - \frac{k_1 k_3}{(k_3 + k_4)(k_1 - k_3 - k_4)} \cdot e^{-(k_3 + k_4)t} + \frac{k_3}{k_3 + k_4} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Auch dieser Fall ist von RAKOWSKI berücksichtigt worden. Die dabei in Frage kommenden Verhältnisse dürften den Tatsachen bei der Umwandlung der Überschwefelsäure entsprechen, sofern beide Teilreaktionen monomolekular verlaufen, denn man findet, daß sich CAROSCHE Säure bildet, wenschon in geringer Menge, wenn 10-normale Schwefelsäure auf Wasserstoffsperoxyd einwirken darf, so daß die letzte Stufe der Gesamtreaktion noch bei einer solchen Verdünnung merklich reversibel ist.

Dann entsteht die Frage, ob man in irgendwelcher Weise die Möglichkeit hat, die obigen Formeln auszuwerten und zu prüfen, ob sie sich den gefundenen Ergebnissen anpassen lassen. Wie man sofort sieht, enthält die erste Gleichung ausschließlich die Konstante k_1 , und man kann deshalb leicht durch Einsetzen entsprechender x - und t -Werte einen Näherungswert für die Konstante k_1 bekommen. Die Gleichung sagt ja nichts anderes aus, als daß der Zerfall der Überschwefelsäure nach der einfachen monomolekularen Formel für eine irreversible Reaktion erfolgt. Schwieriger gestaltet sich die Ermittlung von Näherungswerten von k_3 und k_4 , da Funktionen von der Form $\sum f(k) \cdot e^{-\varphi(k)t}$ sich in bezug auf k auf direktem Wege nicht lösen lassen. Wenn man die Möglichkeit hätte, die Gleichgewichtskonzentrationen zu bestimmen, so könnte man daraus leicht das Verhältnis der Konstanten finden, aber das ist wegen der Zersetzlichkeit der Produkte nicht ausführbar.

Um Näherungswerte von k_3 und k_4 zu erhalten, kann man aber auf die folgende Weise verfahren. Man zeichnet auf Millimeterpapier die y - t - und die z - t -Kurve möglichst genau auf, wobei man die Fehler nach bestem Vermögen auszugleichen versucht, zieht sodann in einem geeigneten Punkte der z - t -Kurve eine Tangente und berechnet mit Rücksicht auf das Koordinatenverhältnis die trigonometrische Tangente für den Winkel, den sie mit der Abszissen-

achse bildet. Der Wendepunkt der Kurve eignet sich für diese Operation am besten, weil dort die Kurve fast geradlinig verläuft und außerdem dort am stärksten ansteigt. Der so berechnete Tangentenwert entspricht dann der Reaktionsgeschwindigkeit in dem fraglichen Punkte, und wenn man noch den Kurven die dem gewählten t -Werte zugehörigen y - und x -Werte entnimmt, so hat man die Beziehung:

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)_t = k_3 \cdot y_t - k_4 \cdot x_t, \quad (10)$$

wo alles außer den Konstanten k_3 und k_4 zahlenmäßig ausgedrückt ist.

Wenn man nun die Reaktion sich in umgekehrter Richtung abspielen läßt, also nach dem Schema:



so hat man es mit einem gewöhnlichen, reversiblen Verlauf zu tun, wobei die Bildungsgeschwindigkeit von Y ausgedrückt wird durch:

$$\frac{dy}{dt} = k_4 z - k_3 y, \quad (11)$$

woraus erhalten wird, wenn die Anfangskonzentration von Z gleich a ist und somit $x = a - y$:

$$y = \frac{a k_4}{k_3 + k_4} \cdot [1 - e^{-(k_3 + k_4)t}]. \quad (12)$$

Wenn man zu verschiedenen Zeiten y -Werte bestimmt, und die y - t -Kurve graphisch darstellt, so dürfte es in manchen Fällen bei geeigneter Wahl des Koordinatenverhältnisses möglich sein, die Tangentenrichtung im Ursprung zu ermitteln. Bei der Zeit $t = 0$ ist $y = 0$ und $x = a$, somit erhalten wir aus der Gleichung (11) $\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = a k_4$, woraus sich der Näherungswert von k_4 ergibt. Durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichung (10) bekommt man sodann einen Näherungswert von k_3 .

Wenn dieses Verfahren nicht anwendbar ist, wie dies bei der vorliegenden Untersuchung der Fall war, weil die Bildungsgeschwindigkeit der CAROSCHEN Säure aus Wasserstoffsuperoxyd sehr gering ist, so kann man ein anderes, allerdings umständlicheres Verfahren einschlagen. Man bestimmt einen Wert von y nach einer beliebigen Zeit, der also der Gleichung (12) genügen muß. Es wurde ein derartiger Versuch mit Wasserstoffsuperoxyd und 10-normaler Schwefelsäure ausgeführt, wobei für $t = 1200$ $y = 0.0182$

erhalten wurde. Setzt man diese Werte in (12) ein, so erhält man eine Gleichung, welche die unbekanntes k_3 und k_4 enthält. Eine derartige Gleichung haben wir bereits früher in (10) erhalten, und wir haben somit zu unserer Verfügung zwei Gleichungen mit den unbekanntes k_3 und k_4 . Gleichung (10) wird in bezug auf k_3 gelöst und dieser Ausdruck und die bei der umgekehrten Reaktion gefundenen Werte von y und t werden in die Gleichung (12) eingesetzt, und wir erhalten so eine Gleichung von der Form

$$f(k_4) = 1 - e^{-\varphi(k_4) \cdot t_y},$$

aus welcher durch Ausprobieren von Näherungswerten und Benutzung eines Interpolationsverfahrens k_4 berechnet werden kann. Ein Näherungswert von k_3 wird sodann mittels der Gleichung (10) erhalten.

Auf diese Weise wurde aus den in der Tabelle 1 angeführten Versuchsergebnissen Näherungswerte von k_3 und k_4 berechnet, und zwar wurde gefunden $k_3 = 0,00228$ und $k_4 = 0,000045$. Man sieht daraus, daß k_3 etwa 50mal größer ist als k_4 , und es entstand deshalb die Frage, ob sich der Einfluß von k_4 in dem beobachteten Gebiete der Zersetzung merklich geltend machen könnte. Um dies zu entscheiden, wurde der Verlauf der x - t -Kurve teils unter Verwendung dieser Konstanten, teils unter Vernachlässigung von k_4 berechnet. Es erwies sich dabei, daß die in den beiden Fällen berechneten x -Werte noch zur Zeit $t = 120$ vollständig zusammenfielen, wenn die Berechnungen auf drei Dezimalstellen ausgeführt wurden, und bei der Zeit $t = 420$ war der Unterschied nur 0,004 ein Betrag, der die Versuchsfehler nicht überschreitet. Da nun bei 10-normaler Schwefelsäure die Geschwindigkeitskonstante k_4 so niedrig gefunden wurde, daß sie ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden konnte, so mußte dies auch bei den niedrigeren Säurekonzentrationen zulässig sein, wo die Bildung von CAROSCHER Säure aus Wasserstoffsperoxyd nur sehr geringfügig ist. Deshalb wurde die Konstante k_4 in sämtlichen untersuchten Reihen gleich Null gesetzt.

Dadurch vereinfachen sich die Formeln (9) noch mehr, indem wir erhalten:

$$\left. \begin{aligned} x &= a \cdot e^{-k_1 t}, \\ y &= \frac{a k_1}{k_1 - k_3} \cdot (-e^{-k_1 t} + e^{-k_3 t}), \\ x &= \frac{a}{k_1 - k_3} \cdot (k_3 \cdot e^{-k_1 t} - k_1 \cdot e^{-k_3 t}) + a. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Diese Formeln sind von vielen Verfassern hergeleitet worden¹⁾, sie haben sich aber wegen der Schwierigkeit, eine geeignete Reaktion aufzufinden, kaum prüfen lassen. Wenn nämlich die Geschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen sehr verschieden sind, so stellt sich der Verlauf annähernd wie derjenige zweier nacheinander folgenden Reaktionen dar. In dem vorliegenden Falle ist zwar das Geschwindigkeitsverhältnis ziemlich groß (etwa 40, vgl. unten), aber wegen der Genauigkeit der Analysenmethode läßt sich das Gesamtbild gut überblicken.

Nach diesen Formeln sind die in den vorstehenden Tabellen angeführten Werte berechnet worden, indem zunächst in die zweite Gleichung unter Benutzung der gefundenen Näherungswerte von k_1 und k_2 die den bezüglichen Zeiten entsprechenden y -Werte ausgerechnet worden sind. Der Näherungswert von k_2 wurde durch graphische Bestimmung der Tangentenrichtung im Wendepunkte der x - t -Kurve ermittelt, wie soeben beschrieben wurde. Es sei erwähnt, daß das Verhältnis von k_1 und k_2 auch aus dem Maximumwert von y berechnet werden kann; das angegebene Verfahren dürfte jedoch einfacher sein.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten y -Werten, „die Fehler“, werden sodann nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen, wodurch man verbesserte Werte der Konstanten bekommt. Wenn nötig, führt man mit den neuen Konstanten noch eine Ausgleichung aus, und man erhält dabei Werte von k_1 und k_2 , die um so zuverlässiger sind, je mehr Beobachtungen vorliegen. Das Verfahren ist zwar umständlich und zeitraubend, führt aber zu sehr befriedigenden Resultaten. Das Ausgleichen der y -Werte wurde deshalb gewählt, weil die y - t -Kurve weit verschiedene Konzentrationswerte durchläuft und weil wegen ihrer Eigenschaft als Zwischenstufe gleichzeitig in gewissem Maße sowohl x als z ausgeglichen werden. Vor der Ausgleichung wurde indessen die schon besprochene Korrektur wegen der Sauerstoffverluste vorgenommen. Wie ich eingangs bemerkt habe, dürften die Sauerstoffverluste hauptsächlich dadurch entstehen, daß sich CAROSCHE

¹⁾ Sie wurden zum erstenmal schon von HARCOURT und ESSON (*Phil. Trans.* 156 [1866], 199) berechnet, ferner sind sie von MELLOR (*Chemical Statics and Dynamics*), sowie von OSTWALD (*Lehrb.* 2, 2, 277) und WALKER (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* 1897/98, 23) behandelt worden. Mit dem gleichen Problem beschäftigten sich später RAKOWSKI (*loc. cit.*), MIELI (*Gazz. chim. ital.* 37, II [1907], 642), LOWRY und JOHN (*loc. cit.*), SKRABAL (*Monatsh. f. Chemie* 37 [1916], 137) u. a.

Säure und Wasserstoffsperoxyd in äquivalenten Mengen unter Sauerstoffabspaltung umsetzen. Die Überschwefelsäure verschwindet in einem so frühen Stadium der Reaktion, daß sie mit Hinsicht auf die Sauerstoffverluste außer acht gelassen werden kann. Dem Massenwirkungsgesetze gemäß sollte man also, um dieser Zersetzung Rechnung zu tragen, in die Geschwindigkeitsgleichungen ein Glied $k_5 y x$ einführen müssen, wodurch die Differentialgleichungen äußerst kompliziert werden sollten. Aus diesem Grunde sind die Reaktionen nur so weit verfolgt worden, bis die dadurch bedingte Zersetzung nur wenige Prozente erreicht hat. Denn man dürfte dann den tatsächlichen Verlauf der Reaktion, wenn keine derartige Zersetzung stattgefunden hätte, mit guter Annäherung darstellen können, wenn man y und x mit je der Hälfte des Unterschiedes zwischen $a (= 1)$ und der durch die Analyse gefundenen Summe von x , y und x vermehrt, da die Formeln (9) und (13) die Bedingung $a = x + y + x$ voraussetzen. Da nun die Ausgleichung der y -Werte somit nicht mit den tatsächlich gefundenen Werten ausgeführt worden ist, sondern mit denjenigen, welche mit der Hälfte des jeweiligen Sauerstoffverlustes erhöht sind, so muß man aus diesem Grunde erwarten, daß sich die berechneten Werte von y und x durchschnittlich gleich viel oberhalb der beobachteten liegen müssen, wenn die angenommenen Voraussetzungen zutreffen. Daß dies wirklich den Tatsachen entspricht, ersieht man am besten aus den vorstehenden Kurvenzeichnungen. Es dürfte somit bewiesen sein, daß bei der Umwandlung Überschwefelsäure \rightarrow Caro'sche Säure \rightarrow Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure beide Teilreaktionen monomolekular verlaufen, und daß man berechtigt ist, mit den Gesamtkonzentrationen der beteiligten Stoffe zu rechnen, ohne wenigstens bei den hier gewählten Versuchsbedingungen auf die elektrolytische Dissoziation Rücksicht nehmen zu brauchen.

Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten finden sich bei den vorstehenden Tabellen 1—3, sowie in der nachfolgenden Tabelle 4 angegeben.

Wenn man die Versuchsreihen vergleicht, so findet man, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3 gar nicht der Schwefelsäurekonzentration proportional sind, sondern viel schneller als diese wachsen. Stellt man den Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Schwefelsäurekonzentration graphisch dar, so ergibt sich eine Kurve von der nachstehenden Form, welche an diejenige einer Exponentialfunktion erinnert. Die Größen-

ordnung der Konstante k_1 für die Schwefelsäurekonzentration Null kann aus den Versuchen von LEVI und MIGLIORINI für 50° interpoliert werden.

Dagegen findet man, daß die Konstanten k_1 und k_3 in dem gleichen Verhältnis geändert werden, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, wo c die Schwefelsäurekonzentration bedeutet, so daß die Geschwindigkeit der beiden Teilreaktionen durch die Schwefelsäurekonzentration in dem gleichen Maße beeinflußt wird.

Tabelle 4.

c	k_1	k_3	k_1/k_3	k_1/c
10,00	0,08758	0,002244	39,0	0,00876
7,53	0,03026	0,000760	39,8	0,00402
5,00	0,01043	0,000262	39,8	0,00209

Irgendeine Gesetzmäßigkeit für die Einwirkung der Schwefelsäurekonzentration auf die Geschwindigkeitskonstanten hat sich aus den bisher ausgeführten Versuchen nicht auffinden lassen, und die Frage, weshalb die Schwefelsäurekonzentration eine so überaus große Rolle spielt, läßt sich zurzeit nicht beantworten. So viel dürfte man jedenfalls schließen können, daß die Zersetzung mit der Wasserstoffionenkonzentration in keinem einfachen Zusammenhange steht, da diese mit steigender Säurekonzentration den bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten nicht parallel laufen kann.

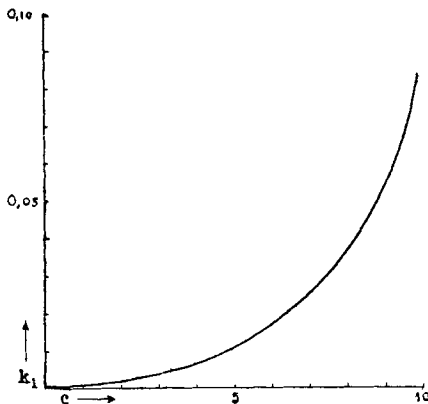


Fig. 4.

Die von LEVI und MIGLIORINI aufgeworfene Hypothese, daß durch die Anwesenheit eines Überschusses von H⁺-Ionen sich undissoziierte Überschwefelsäure bilden sollte und daß diese Verbindung, welche weniger stabil als ihre Salze ist, in molekularem Zustande leichter zersetzlich sein sollte wie in dissoziiertem Zustande, dürfte wohl als Erklärungsgrund nicht ausreichen. Sehr bemerkenswert ist ihre Angabe, daß die Zersetzung des Kaliumpersulfats bei Gegenwart von so geringen Schwefelsäurekonzentrationen, wie sie von ihnen benutzt worden sind, dem

monomolekularen Verlauf nicht folgt. Es soll diese Frage bei einer künftigen Untersuchung über die Wirkung niedrigerer Schwefelsäurekonzentrationen näher geprüft werden. Ihre Behauptung, daß man bei so niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen an die Möglichkeit der Bildung von CAROScher Säure nicht denken kann, dürfte man dagegen nicht ohne weiteres gutheißen können. Wir wollen auf diese Frage später zurückkommen.

Wenn man die Kurve Fig. 4 betrachtet, so sieht man, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen verhältnismäßig langsam ändern, und es ist wegen des flachen Verlaufs verständlich, daß bei geringen Konzentrationsunterschieden die Konstanten der Konzentration proportional erscheinen können, wie es LEVI und MIGLIORINI bei ihren Untersuchungen fanden.

Zum Schluß wollen wir die bei den ausgeführten Versuchen eingetretenen Sauerstoffverluste etwas diskutieren. Durch die eingangs erwähnten Untersuchungen von PRICE wurde erwiesen, daß sich CAROSche Säure und Wasserstoffsperoxyd durch die Einwirkung von Katalysatoren rascher zersetzen, wenn sie in einer Mischung aufeinander einwirken können, als wenn sie einzeln vorhanden sind. Auch wurde die große Reaktionsfähigkeit dieser Körper bei der Titration des Wasserstoffsperoxyds mit Kaliumpermanganat bereits besprochen. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Sauerstoffverluste bei dem studierten Vorgange wesentlich durch die Wechselwirkung der genannten Stoffe entstehen, aber es ist jedenfalls nicht ausgeschlossen, daß CAROSche Säure und Wasserstoffsperoxyd einzeln unter Sauerstoffabspaltung zerfallen können. Die Sauerstoffverluste finden wir aus den Differenzen zwischen der aktiven Sauerstoffmenge des bei jedem Versuche verwendeten Persulfats und der Summe der durch die Analysen gefundenen Sauerstoffmengen nach der Einwirkung der Schwefelsäure. Da nun die eben beschriebenen Versuchsreihen nur so weit verfolgt wurden, bis diese Sauerstoffverluste einen verhältnismäßig geringen Betrag erreicht hatten, so sind die so berechneten Werte wegen der Versuchsfehler ziemlich ungenau; bei der Zeit $t = 300$ könnte man dieselben bei den Versuchsreihen I und II zu etwa 2% und bei der Versuchsreihe III zu etwa 3% schätzen. Wenn die gegenseitige Einwirkung von CAROScher Säure und Wasserstoffsperoxyd dem Massenwirkungsgesetze folgte, so sollte man in den Differentialgleichungen für die bezügliche Reaktionsgeschwindigkeit diesem Verhalten durch ein

Glied $k_5 \cdot yz$ Rechnung tragen können, aber dadurch würden die Gleichungen äußerst kompliziert und unmöglich auszuwerten, und außerdem wäre die Aussicht ganz gering, daß man mit den vorliegenden Versuchsdaten auch einen angenähert richtigen Wert von der Konstante k_5 erreichen könnte. Aber gerade, wenn die Sauerstoffverluste gering sind, und also die tatsächlich gefundenen Kurven von denjenigen, die nach dem oben beschriebenen Verfahren nach der Korrektur für diese Verluste berechnet wurden, nur wenig verschieden sind, so sollte man den zu einer gewissen Zeit t gefundenen Sauerstoffverlust u durch die Formel

$$u = k_5 \cdot \int_0^t yz \, dt \quad (14)$$

ausdrücken können, wo in erster Annäherung die gemäß den Formeln (13) erhaltenen y - und z -Werte eingesetzt werden mögen.

Wenn wir die Zeit $t = 300$ wählen und die angeführten Werte für die Sauerstoffverluste annehmen, so lassen sich auf diese Weise die folgenden Werte von k_5 berechnen.

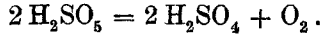
Tabelle 5.

Versuchsreihe	Schwefelsäurekonzentration c	u_{300}	k_5
I	10,00	0,020	$4,3 \cdot 10^{-6}$
II	7,53	0,020	$8,9 \cdot 10^{-6}$
III	5,00	0,030	$53 \cdot 10^{-6}$

Wenn auch die zur Berechnung verwendeten u -Werte ganz ungenau sind, so muß jedoch aus diesen Ergebnissen gefolgert werden, daß die Konstante k_5 ebenso wie k_1 und k_3 von der Schwefelsäurekonzentration stark beeinflußt wird, aber auffallenderweise im entgegengesetzten Sinne, indem sie mit abnehmender Säurekonzentration stark zunimmt. Diese Tatsache könnte dazu geeignet sein, eine Erklärung über das Verhalten wässriger Lösungen von Persulfaten und Überschwefelsäure bei ihrer Zersetzung zu geben. Zwar ist die Bildungsgeschwindigkeit der CAROSCHEN Säure und des Wasserstoffsperoxyds dann sehr gering, aber dafür könnte die Reaktionsgeschwindigkeit bei der gegenseitigen Reaktion dieser Stoffe so groß werden, daß dieselben fast ebenso schnell verschwinden könnten, wie sie gebildet würden.

Da in den untersuchten Fällen aber die Bildungsgeschwindigkeit der CAROSCHEN Säure etwa 40mal größer ist als diejenige des Wasserstoffsperoxyds, und dieses Verhältnis bei den verschiedenen

Säurekonzentrationen konstant ist, so würde, wenn dies noch bei niedrigen Säurekonzentrationen der Fall ist, jedenfalls stets ein Überschuß von CAROScher Säure entstehen müssen, da das Wasserstoffsperoxyd mit dieser nicht Schritt halten könnte und gleich viele Moleküle von ihnen miteinander reagieren müssen. Da sich aber CAROSche Säure beim Zerkochen eines Persulfates mit Wasser nicht nachweisen läßt, so ist es allerdings nicht unwahrscheinlich, daß diese Säure für sich unter Sauerstoffabgabe zerfällt nach dem Schema:



Wenn man diese Möglichkeit in der eben besprochenen Weise gleichfalls berücksichtigt und annimmt, daß diese Zersetzung bimolekular verläuft, so sollte man unter analogen Voraussetzungen wie in dem vorigen Falle die freigewordene Sauerstoffmenge u nach der Zeit t berechnen können aus der Gleichung:

$$u = k_6 \cdot \int_0^t y^2 dt. \quad (15)$$

Für $t = 300$ wird erhalten:

Tabelle 6.

Versuchsreihe	Schwefelsäurekonzentration c	u_{300}	k_6
I	10,00	0,020	$9 \cdot 10^{-7}$
II	7,53	0,020	$9 \cdot 10^{-7}$
III	5,00	0,030	$112 \cdot 10^{-7}$

Während in diesem Falle die hypothetische Geschwindigkeitskonstante k_6 bei den Versuchsreihen I und II den gleichen Wert hat, so erfährt sie bei der Versuchsreihe III, wo die Schwefelsäure am verdünntesten ist, eine enorme Steigerung, so daß auch unter diesen Voraussetzungen die mit Sauerstoffabgabe verbundene Reaktion mit abnehmender Säurekonzentration sehr stark beschleunigt zu werden scheint.

Es ist allerdings zu bemerken, daß die obigen Untersuchungen alle bei 50° ausgeführt worden sind und daß sich rein wässrige Lösungen von Kaliumpersulfat bei dieser Temperatur nur äußerst langsam zersetzen. Meistens werden diese Zersetzungen bei viel höherer Temperatur studiert, wo das Konstantenverhältnis $k_1 : k_3$ ein anderes sein kann.

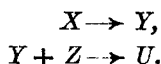
Jedenfalls darf man aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial keine sicheren Schlüsse über diese Frage ziehen, solange es nicht

bewiesen worden ist, daß die Reaktionen den angenommenen Gesetzen folgen. FRIEND hat die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpersulfat sowohl in rein wässriger Lösung als bei Gegenwart von Schwefelsäure studiert. Er konnte feststellen, daß wenigstens in rein wässrigen Lösungen äquivalente Mengen Wasserstoffsperoxyd und Persulfat verschwanden, und schloß daraus, daß die Reaktion gemäß der früher angeführten Gleichung (6) verlief. Demnach sollte man erwarten, daß diese Reaktion bimolekular sei, aber FRIEND fand aus kinetischen Versuchen, daß im Gegenteil die monomolekulare Formel mit den Tatsachen viel besser in Einklang stand. Zur Erklärung dieses Verhaltens machte er die Annahme, daß sich zunächst eine intermediäre Verbindung zwischen Wasserstoffsperoxyd und Persulfat bilde, die ihrerseits rasch eine monomolekulare Zersetzung erleide. Die durch die Messungen erhaltenen Resultate sollten sich auf den Zerfall dieses Zwischenkörpers beziehen. FRIEND suchte eine derartige Verbindung nachzuweisen, aber er fand, daß sie immerhin sehr unbeständig sein müßte, wenn sie überhaupt existieren könnte. Eine weitere Stütze für die Bildung eines intermediären Produktes fand er darin, daß sich eine „Induktionsperiode“ nachweisen ließ, die der Bildungsdauer dieses Zwischenkörpers entsprechen sollte.

Um die störende Wirkung dieser Induktionsperiode auf die Werte der Konstanten zu vermeiden, vernachlässigte er die erste Titration, und diejenige, die nach einer Stunde ausgeführt wurde, rechnete er als Anfangstitration und setzte ihre Zeit gleich Null. Wenn dieses Verfahren einen Sinn haben soll, so muß man voraussetzen, daß die fragliche Verbindung während der Induktionszeit quantitativ aus den Ausgangsstoffen gebildet wird, so daß nichts mehr während der folgenden Umwandlung entstehen darf, denn sonst hat man mit Folgereaktionen zu tun, deren erste Stufe bimolekular, die zweite hingegen monomolekular verläuft. Daß eine eventuelle Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpersulfat in kurzer Zeit quantitativ verlaufen sollte, ist allerdings ausgeschlossen, und demnach muß das von FRIEND angewandte Verfahren als unstatthaft angesehen werden und seine Schlußfolgerungen falsch sein.

Daß ein Zwischenkörper entsteht, ist jedoch sehr wahrscheinlich, und es liegt nahe an der Hand, zu vermuten, daß dieser CAROSCHE Säure sein kann. Wir wissen, daß diese Säure aus Überschwefelsäure direkt entsteht, und ebenfalls, daß sie mit Wasser-

stoffsperoxyd leicht reagiert. Wenn man also Überschwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd vermischt, so könnte jene in CAROSCHE Säure zerfallen, welche ihrerseits mit Wasserstoffsperoxyd reagieren würde. In diesem Falle wäre ja die erste Stufe eine monomolekulare Reaktion, die zweite aber müßte notwendigerweise eine bimolekulare sein. Wir könnten dann die Umwandlung des Systems durch das folgende Schema darstellen:



Die Geschwindigkeitskonstanten seien bzw. k_1 und k_2 . Wir setzen die Anfangskonzentration von X gleich a und diejenige von Z gleich b und können sodann die folgenden Gleichungen aufstellen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = -k_1 x, \\ \frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y z, \\ \frac{du}{dt} = k_2 y z, \\ x + u = b. \end{array} \right\} \quad (16)$$

Aus der ersten Gleichung erhält man $x = a \cdot e^{-k_1 t}$ und aus der vierten $z = b - u$, und das System reduziert sich durch Einsetzen dieser Werte in die zweite und dritte Gleichung auf:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = a k_1 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 \cdot y \cdot (b - u), \\ \frac{du}{dt} = k_2 \cdot y \cdot (b - u). \end{array} \right\} \quad (17)$$

Diese Gleichungen können in geschlossener Form nicht integriert werden, weshalb man ihre Gültigkeit auf einen gegebenen Fall nicht prüfen kann. Man kann jedoch, obgleich mit viel Mühe, über den Verlauf der y - t - und u - t -Kurven bei willkürlich gewählten Konstanten Auskunft bekommen, indem man die von RUNGE ausgeführte Übertragung der SIMPSONSchen Regel auf die Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen benutzt. Ich habe zu diesem Zwecke ein Beispiel durchgerechnet, wo ich die Annahme gemacht habe, daß die Konstante k_2 100mal größer als k_1 sei, und zwar ist $k_1 = 0,001$ und $k_2 = 0,1$ gesetzt worden. Ferner ist $a = b = 1$ angenommen worden.

Der unter diesen Voraussetzungen eintretende Reaktionsverlauf wird durch die beistehende Fig. 5 veranschaulicht. Da X von dem späteren Schicksal des zunächst gebildeten Produktes Y unabhängig ist, so stimmt die x - t -Kurve mit denjenigen einer einfachen monomolekularen Reaktion vollständig überein. y dagegen wächst zunächst schnell, bleibt bald während langer Zeit konstant (in der Tat geht die Kurve etwa bei $t = 90$ durch ein äußerst flaches Maximum) und zeigt schließlich eine schwache Tendenz, abzunehmen. Da nun die Reaktion zwischen Y und Z bimolekular verläuft, so wird selbstverständlich während des Anwachsens von Y die Bildungs-

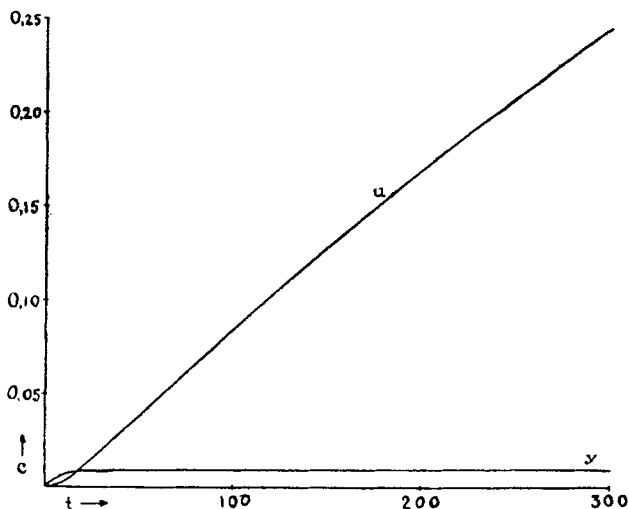


Fig. 5.

geschwindigkeit von U beschleunigt, aber sobald Y konstant geworden ist, nimmt die Reaktion den monomolekularen Typus an. Durch die oben gemachten Annahmen wird also sowohl die „Induktionsperiode“ wie der folgende monomolekulare Verlauf restlos erklärt. Die Wahl eines beliebigen Punktes als Anfangspunkt für die Berechnung bleibt immer vollkommen willkürlich und muß stets zu Fehlerschlüssen Anlaß geben.

Durch die vorstehende Überlegung scheint es nun sehr wahrscheinlich, daß Überschwefelsäure oder Persulfat auf Wasserstoffsuperoxyd nicht direkt einwirken, sondern daß sie zunächst in Caro'sche Säure übergehen, welche ihrerseits mit Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffabspaltung reagiert. FRIEND hat ferner beobachtet, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Gemische von Per-

sulfat und Wasserstoffsperoxyd durch Zusatz von Schwefelsäure stark erniedrigt wird, was vollständig im Einklang mit meinen in anderer Weise hergeleiteten Schlußfolgerungen steht.

Es bleibt nun übrig, die Zersetzungsweise rein wässriger Lösungen von Überschwefelsäure und Persulfaten zu erklären. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese gleichfalls wenigstens zum Teil in der bereits besprochenen Weise erfolgt, indem diese Verbindungen in CAROSCHE Säure übergehen, wonach aus dieser Wasserstoffsperoxyd entsteht, das mit der vorhandenen CAROSCHEN Säure sofort reagiert. Jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß die CAROSCHE Säure ebenso wie das Wasserstoffsperoxyd einzeln zerfallen können. Um mit dieser Frage vollständig ins klare zu kommen, müssen jedenfalls neue Versuche angestellt werden. Bei der Auswertung diesbezüglicher Versuchsergebnisse werden sich gewiß sehr beträchtliche mathematische Schwierigkeiten ergeben, so daß die Lösung der Frage vielleicht in erster Linie davon abhängt, ob man aus der von RAKOWSKI besprochenen „mathematischen Sackgasse“ einen Ausweg finden kann. Es sollen jedenfalls derartige Versuche ausgeführt sowie der Einfluß der Temperatur auf die Hauptreaktionen studiert werden.

Stockholm, Chemisches Institut der Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1920.
