

Über die kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse.

Experimentelle Untersuchung des inneren Mechanismus einer homogenen katalytischen Reaktion.

Von

Eugen Spitalsky und N. Koboseff.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Moskau.)-

(Mit 13 Diagrammen und 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 27.)

Die vorliegende Arbeit, die den experimentellen Teil der neulich erschienenen Arbeit von Spitalsky „Über die kinetischen Gesetze der homogenen Katalyse“ enthält¹⁾, soll einen Versuch darstellen, den inneren Mechanismus einer homogenen katalytischen Reaktion experimentell im Sinne der von Spitalsky entwickelten Theorie zu untersuchen, d. h. einen experimentellen Weg zu finden, der nicht nur die Tatsache der Bildung von Zwischenprodukten überhaupt mehr oder weniger wahrscheinlich machte, sondern quantitative Angaben und Beziehungen betreffend die chemischen Vorgänge zwischen dem Substrat und Katalysator während der katalytischen Reaktion lieferte.

Bei dieser Sachlage konnten die präparativen Methoden²⁾ nicht in Betracht kommen, ebensowenig konnte der Weg helfen, welchen Beame und Pamfil³⁾ sowie Kendall⁴⁾ zum Beweise der Zwischenproduktbildung bei der Esterbildung bzw. Esterverseifung eingeschlagen haben. Es musste vielmehr die experimentelle Untersuchung darauf gerichtet sein, die zeitlichen Änderungen in dem Zustand des Katalysators und seiner bei der Bildung der Zwischenprodukte teilnehmenden Hilfsstoffe im Laufe der Katalyse quantitativ als Funktion der Zeit und der Substratkonzentration zu verfolgen. Denn wie wir gesehen haben⁵⁾ ist die Konzentration des Katalysators in gebundenem wie in freiem Zustande, ebenso wie die Konzentration seiner Hilfsstoffe (z. B. H^- und

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 257 (1926).

2) Z. B. Bredig und Stern, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 513 (1905).

3) Compt. rend. **155**, 426 (1912).

4) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2498 (1914).

5) Spitalsky, loc. cit.

OH' -Ionen) je nach den Affinitätsverhältnissen zwischen dem Substrat und Katalysator und je nach der Art und Anzahl der sich eventuell gleichzeitig bildenden Zwischenprodukte eine mehr oder weniger komplizierte Funktion der Konzentration des Substrates und bestimmt diese Funktion ihrerseits auch den kinetischen Verlauf der Katalyse.

Aus den dazu geeigneten physikalisch-chemischen Messmethoden könnte die optische eventuell gute Dienste leisten und tut dies auch manchmal bei gefärbten Katalysatoren bzw. Zwischenprodukten¹⁾, aber sie lässt quantitative Schlüsse nicht ziehen, einmal wegen der Schwierigkeit, die Absorptionskoeffizienten einzelner Stoffe und Zwischenprodukte zu bestimmen, und dann wegen der ungenügenden Genauigkeit der Methode in schwachen Lösungen überhaupt. Dazu kommt noch häufig die Überlagerung der Lichtabsorption von verschiedenen Stoffen.

Es gibt Fälle, wo der Katalysator oder sein Hilfsstoff (Begleitstoff-Kokatalysator) einer gegebenen katalytischen Reaktion gleichzeitig eine andere Reaktion mit einem anderen Substrat nach schon bekannter kinetischer Gleichung katalysieren kann. Man könnte dann die gegenseitige kinetische Beeinflussung zweier solcher unter dem gemeinsamen Katalysator gleichzeitig verlaufenden verschiedenen Reaktionen zum Studium der dynamischen Verhältnisse der Zwischenproduktbildung heranziehen.

Ein solcher Fall, nämlich der gleichzeitige Verlauf der Zuckerinversion und der Verseifung von Methylester unter der katalytischen Wirkung des H -Ions, wurde eingehend von Coppadoro²⁾, dann von Henri und Languier des Bancels³⁾ und zuletzt von Griffith, Lambie und Lewis⁴⁾ studiert, und es hat sich dabei ergeben, dass der gegenseitige Einfluss dieser katalytischen Reaktionen äusserst gering ist, was sogar Henri und Languier des Bancels den Anlass gab, diese Reaktionen als „echt katalytische“ im Gegensatz zu den durch Zwischenprodukte verlaufenden zu bezeichnen, während Griffith eine wenn auch geringe „negativ katalytische“ Wirkung der Substrate aufeinander zulässt und gleichzeitig die Geringfügigkeit der Beeinflussung in richtigem Sinne der Zwischenprodukttheorie, wenn auch nicht genügend, plausibel deutet.

Gerade die von Spitalsky entwickelte Betrachtungsweise lässt

1) Spitalsky und Funck, Zeitschr. f. physik. Chemie **126**, 1 (1927). Robertson, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2072 (1926); **47**, 1299 (1925).

2) Gazzetta Chimica Italiana **81**, 1, 425 (1901).

3) Compt. rend. des seances de la Société de Biologie **55**, 864 (1903).

4) Journ. Chem. Soc. London **111**, 385 (1917).

am deutlichsten erkennen, dass solche katalytische Reaktionen, die jede einzeln nach den Gleichungen ganzer Ordnung verlaufen, bei welchen also die Affinitätskonstanten der Zwischenprodukte sehr klein sind, einander eben nicht beeinflussen dürfen¹⁾).

Man wird nur von solchen katalytischen Reaktionen quantitativ fassbare Resultate erwarten können, welche durch die sich mit grösseren Affinitätskonstanten bildenden Zwischenprodukte bewirkt werden. In diesem Sinne wird jetzt in unserem Laboratorium die gemeinsame Kinetik der Saccharosespaltung durch das Ferment Invertin und der Diazoessigesterkatalyse in ihrer Abhängigkeit von der *H*-Ionenkonzentration studiert.

Für die vorliegende Untersuchung haben wir die Leitfähigkeitsmethode zur Verfolgung der Katalyse gewählt, die sich überall dort verwenden lässt, wo leicht bewegliche Ionen, z. B. *H*-Ionen, wegen der Zwischenproduktbildung in ihrer Konzentration im Laufe der Katalyse zeitlichen Veränderungen unterliegen, indem sie bei der Bildung der Zwischenprodukte verbraucht bzw. geliefert werden.

Als Reaktionsobjekt haben wir diesmal die von Spitalsky²⁾ seinerzeit eingehend beschriebene homogene Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze genommen — eine Reaktion, die wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit ihrer Reaktionsordnung gegen Änderungen der *H*-Ionenkonzentration einerseits und andererseits wegen ihres durch gleichzeitige Bildung mehrerer Zwischenprodukte und gegenseitige Verwandlung derselben bewirkten anormalen Reaktionsverlaufes uns besonders geeignet erschien.

Dass diese Reaktion trotz ihres komplizierten kinetischen Verlaufes und trotz der teilweisen Reduktion der Chromsäure zu dreiwertigem Chrom eine ideale Katalyse darstellt, ist von Spitalsky speziell bewiesen worden. Dabei ändert sie je nach der *H*-Ionenkonzentration ihre kinetische Ordnung von einer einfachen Reaktion erster Ordnung bis zu der höchst verwickelten Geschwindigkeitskurve mit einem Minimum und einem Maximum der Geschwindigkeit, wie dies auf dem Diagramm 1 und Tabelle 1 nach Versuchen von Spitalsky veranschaulicht ist.

Es schien uns deswegen vom Standpunkte der Theorie von Spitalsky³⁾ sehr wahrscheinlich, dass die Konzentration des *H*-Ions selbst sich im Laufe der Katalyse nach bestimmter Gesetzmässigkeit in dem

¹⁾ Spitalsky, loc. cit.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910); **56**, 72 (1907); **53**, 189 (1907).

³⁾ Loc. cit.

Tabelle 1.

Kurve	C_{CrO_3}	$C_{K_2CrO_4}$
a	0.00192	0
b	0.00192	0.000228
c	0.00192	0.000456
d	0.00192	0.000912
e	0.00192	0.00124
f	0.00192	0.00156
g	0.00192	0.00192

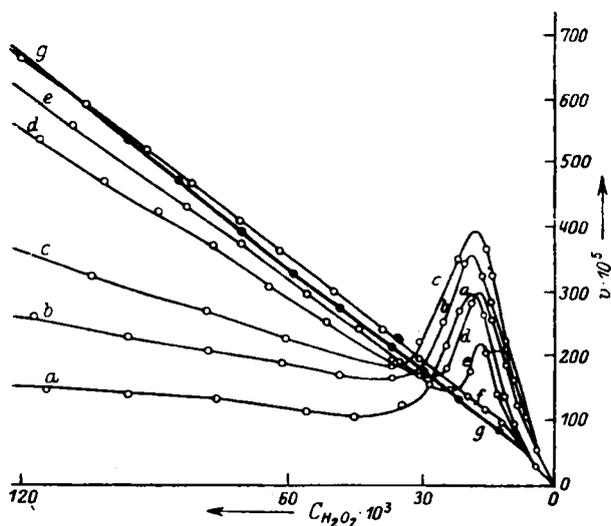


Diagramm 1.

Masse ändern wird, wie die H -Ionen bei der Bildung katalytischer Zwischenprodukte verbraucht bzw. freigemacht werden.

Allerdings werden die nach Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werte der Konzentration der Zwischenprodukte mit gewisser Willkür behaftet sein, da uns die Beweglichkeitswerte der entsprechenden Anionen der Zwischenprodukte nicht bekannt sein können, wir werden aber sehen, dass der Einfluss dieses Willkürgrades unbedeutend ist, besonders dort, wo uns nicht die absoluten Werte, sondern relative Änderungen der Konzentrationen der Zwischenprodukte im Laufe der katalytischen Reaktion interessieren.

Wir wollen zuerst der Einfachheit wegen annehmen, dass sich in der Reaktionslösung ein einziges Zwischenprodukt M aus einer Molekül

H_2O_2 , einem H -Ion und einem $Cr_2O_7^{2-}$ -Ion bildet. Sind die ursprünglichen Konzentrationen (vor der Zugabe des H_2O_2 aber in der endgültigen Verdünnung der Reaktionslösung) gleich $C_{0Cr_2O_7^{2-}}$ bzw. C_{0H^+} , so ist die molare Leitfähigkeit des Katalysators in der Reaktionslösung bei $25^\circ C$:

$$\varphi_0 = 350 C_{0H} + 111 C_{0Cr_2O_7^{2-}}. \quad (1)$$

Nehmen wir für die Beweglichkeit l des Zwischenproduktes M den allerdings willkürlichen, aber für die normalen Ionen mittlerer Zusammensetzung sehr wahrscheinlichen Wert $l = 60$ und für seine Valenz den Wert $n = 2$ an, so wird die Leitfähigkeit zu dem der Konzentration des Zwischenproduktes C_M entsprechenden Moment gleich sein:

$$\varphi = 350(C_{0H} - C_M) + 111(C_{0Cr_2O_7^{2-}} - C_M) + nlC_M,$$

folglich die Abnahme der Leitfähigkeit:

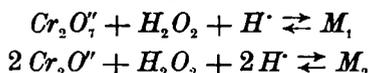
$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = (461 - nl)C_M \quad \text{und} \quad C_M = \frac{\Delta\varphi}{461 - nl}, \quad (2)$$

oder bei angenommenen Werten von $n = 2$ und $l = 60$, $C_M = \frac{\Delta\varphi}{341}$, d. h. die Änderung der Leitfähigkeit, hervorgerufen durch Bildung des Zwischenproduktes, bezogen auf H -Ion, entspricht ziemlich genau (341 statt 350) der Konzentration des Zwischenproduktes C_M .

Infolge der unverhältnismässig grossen Beweglichkeit des H -Ions bleibt die nach obiger Gleichung berechnete Konzentration des Zwischenproduktes C_M ziemlich unabhängig von dem angenommenen Wert von der Valenz n . Sollte nämlich n nicht gleich 2, sondern 1 oder 3 sein, dann wird: bei $n = 1$ $C_M = \frac{\Delta\varphi}{401}$, bei $n = 3$ $C_M = \frac{\Delta\varphi}{281}$, d. h. C_M um 14% grösser bzw. um 28% kleiner, als wenn $n = 2$.

Noch viel kleiner wird der Einfluss einer Abweichung von dem zu 60 angenommenen Wert der Beweglichkeit l sein müssen.

Auch bei mehreren Zwischenprodukten kommen wir zu den uns interessierenden Grössen. Z. B. bei zwei Zwischenprodukten M_1 und M_2 , die sich z. B. nach Gleichungen:



bilden, ist

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= 350(C_{0H} - C_{M_1} - 2C_{M_2}) + 111(C_{0Cr_2O_7^{2-}} - C_{M_1} - 2C_{M_2}) \\ &+ n_1 l_1 C_{M_1} + n_2 l_2 C_{M_2}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

¹⁾ Von den Ionen K^+ und NO_3^- , die in einer z. B. mit Salpetersäure angesäuerten Kaliumbichromatlösung vorhanden sind, wollen wir zuerst absehen.

wenn n_1 , l_1 und n_2 , l_2 die Valenzen und die Beweglichkeiten entsprechender Anionen der Zwischenprodukte sind.

Die Änderung des Anfangswertes der Leitfähigkeit zu dem Moment C_{M_1} und C_{M_2}

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = (461 - n_1 l_1) C_{M_1} + (922 - n_2 l_2) C_{M_2}. \quad (4)$$

Bei $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, $l_1 = l_2 = 60$, $\Delta\varphi = 401 C_{M_1} + 802 C_{M_2}$.

Bestimmen wir auch hier die Summe der Konzentrationen der Zwischenprodukte ($C_{M_1} + 2 C_{M_2}$) in Äquivalenten einfach als Abnahme der Konzentrationen der H -Ionen, indem wir $\Delta\varphi$ auf H -Ionen beziehen, d. h. durch 350 dividieren, dann bekommen wir

$$\Delta C_H = \frac{\Delta\varphi}{350} = 1.14 C_{M_1} + 2.28 C_{M_2} \quad \text{statt} \quad C_{M_1} + 2 C_{M_2}$$

und beträgt der mögliche Fehler auch in diesem Falle rund 20%.

Man wird also auf diese Weise die Konzentration der Zwischenprodukte bzw. ihre Summe der Grössenordnung nach als Funktion des H -Ionenverbrauches jedenfalls genügend sicher berechnen können. Die mögliche Unstimmigkeit ist von keiner prinzipiellen Bedeutung, wenn die durch Bildung der Zwischenprodukte hervorgerufenen Änderungen in der Konzentration der H -Ionen überhaupt genügend gross sind, was, wie wir sehen werden, bei der gewählten Reaktion auch der Fall ist.

Diese Unbestimmtheit verliert aber überhaupt jede Bedeutung, wenn wir auf die Berechnung der absoluten Werte der Konzentrationen der Zwischenprodukte verzichten und nur ihre Änderungen im Verlaufe der Katalyse auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen verfolgen wollen, was für unseren Zweck meistens vollständig genügt.

Bezeichnen wir nämlich den Korrektionsfaktor mit a , so dass die richtige Abnahme der H -Ionenkonzentration gleich ist:

$$\Delta C_H = a \Delta_1 C_H = a \cdot \frac{\Delta\varphi}{350}, \quad (5)$$

dann wird beim Vergleich verschiedener Momente mit verschiedenen Werten von C_H untereinander der Korrektionsfaktor ganz verschwinden, denn der Wert des Faktors a bei gegebenen Zwischenprodukten mit gegebenen Werten von Valenz und Beweglichkeit hängt nur von diesen konstanten Werten ab und nicht mehr von den Konzentrationen der Reaktionsbestandteile¹⁾.

¹⁾ Es seien hier alle in dieser Arbeit gebrauchten Bezeichnungen zusammengestellt:

$C_{H_2O_2}$ = Konzentration des Wasserstoffsperoxyds.

$C_{0K_4Cr_2O_7}$ = Die Bruttokonzentration der ursprünglichen Katalysatorlösung.

Ist übrigens der Wert dieses Faktors für einen Fall auf irgendwelche Weise bestimmt, dann lassen sich auch für alle anderen die richtigen Werte von C_H und daraus die Konzentrationen der Zwischenprodukte berechnen. (Vgl. S. 149.)

Messmethode.

Für die zeitliche Verfolgung unserer Katalyse mit Leitfähigkeitsmessungen musste die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die für Leitfähigkeitsmessungen gewöhnlich gebrauchten platinieren Platin-elektroden vermieden werden, damit die Konzentration des Wasserstoff-superoxyds nur durch die uns interessierende homogene Katalyse ge-ändert wird. Andererseits würde aber an glatten Platinelektroden das Haften der Sauerstoffbläschen die Leitfähigkeitsmessungen stören.

Es wurde deswegen von uns ein spezieller Apparat konstruiert (Fig. 1), bei welchem zwei parallele, 1 cm voneinander entfernte Elek-troden aus glattem Platinblech in schnelle Bewegung — 150 Hübe je Minute — gesetzt werden konnten.

-
- $C_{0Cr_2O_7}$ = Die Konzentration des Bichromats in der katalytischen Lösung am Anfang der Katalyse nach der stattgefundenen teilweisen Reduktion.
- $C_{Cr_2O_7}$ = Die Konzentration des freien (nicht in Zwischenprodukte gebundenen) Bichro-mats während der Katalyse.
- C_{0HNO_3} = Die Bruttokonzentration der Salpetersäure.
- C_{0H} = Die Konzentration des H -Ions in der katalytischen Lösung am Anfang der Katalyse nach der stattgefundenen teilweisen Reduktion der Chromsäure.
- C_H = Die Konzentration des freien H -Ions während der Katalyse.
- ΔC = $C_{0H} - C_H$ = Die Konzentration des in Zwischenprodukte gebundenen H Ions.
- $\Delta_m C_H$ = Die maximale Konzentration des gebundenen H -Ions gleich der maximalen Abnahme von H -Ionen.
- $\Delta_u C_H$ = Die nach der Formel $\frac{\Delta \varphi \cdot 10^3}{350}$ aus Leitfähigkeitsabnahme berechnete un-korrigierte Abnahme von H -Ionen.
- φ_0 = Spezifische Leitfähigkeit der Reaktionslösung vor Anfang der Katalyse (nach der stattgefundenen teilweisen Reduktion der Chromsäure).
- φ = Spezifische Leitfähigkeit der Reaktionslösung zu dem gegebenen Moment.
- φ_m = Spezifische Leitfähigkeit, die der maximalen Abnahme von H -Ionen — $\Delta_m C_H$ entspricht.
- $\Delta \varphi$ = $\varphi_0 - \varphi$ = Abnahme der Leitfähigkeit zu dem gegebenen Moment.
- $\Delta_m \varphi$ = $\varphi_0 - \varphi_m$ = Die maximale Abnahme der Leitfähigkeit.
- a = Korrektionsfaktor für die aus Leitfähigkeit unmittelbar berechneten Grössen, z. B. $\Delta C_H = a \cdot \Delta_u C_H$.
- C_M = Die Konzentration eines gegebenen Zwischenproduktes.
- v_1, v_2, v_3 = Die partiellen, von jedem einzelnen Zwischenprodukt bedingten Katalyse-geschwindigkeiten.

Damit die Elektroden durch diese schnelle Bewegung ihre gegenseitige planparallele Lage nicht irgendwie ändern konnten, wurden sie in Glasröhmchen befestigt.

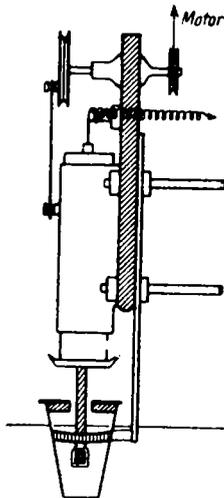


Fig. 1.

Spezielle Kontrollmessungen zeigten, dass die Bewegung der Elektroden selbst keinen Einfluss auf die Leitfähigkeitsmessungen ausübten. Die Leitfähigkeit einer 0.01 norm. Kaliumchloridlösung ergab mit und ohne Bewegung der Elektroden als Mittelwerte aus vielen Messungen die Werte 14.01 bzw. 14.02.

Natürlich wurde durch Verwendung der Elektroden aus glattem Platinblech die Genauigkeit der Messung überhaupt beeinträchtigt, indem sich das Tonminimum nur innerhalb einiger Millimeter erreichen liess. Die Empfindlichkeit der Messung variierte wie immer mit dem absoluten Wert der Leitfähigkeit und war am grössten bei den Werten, zwischen 5 und $10 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm. Eben diesem Gebiete entsprachen meistens unsere Reaktionslösungen. Die mittlere Genauigkeit der Messungen betrug 1.5 bis 3%, über die Genauigkeit von 3 bis 5% konnten wir jedenfalls sicher sein.

Versuchsordnung.

In ein im Thermostaten bei $25^\circ \pm 0.02$ befestigtes Becherglas von etwa 175 cm³ Inhalt wurde zuerst etwa 145 cm³ entsprechend verdünnter bzw. mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von reinem (2mal umkristallisierten) Merckschen Kaliumbichromat eingegossen.

Nach dem Ausgleich der Temperatur (20 bis 30 Minuten) wurde zu der Katalysatorlösung 2 bis 10 cm³ reinste 30%ige Perhydrolösung zugegeben, so dass das Endvolum immer 150 cm³ betrug. Der Apparat wurde dann in Bewegung gesetzt und alle 2 bis 3 Minuten die Leitfähigkeit im Laufe der Katalyse gemessen, so dass wir je nach der Dauer des Versuches ungefähr 10 bis 30 Messungen bekamen.

Gleichzeitig mit den Leitfähigkeitsmessungen wurden die Reaktionslösungen auch kinetisch folgendermassen verfolgt¹⁾:

Für jeden Versuch wurden vorher 10 bis 15 Stück 100 cm³-Kölbchen vorbereitet und in jedes genau 10 cm³ einer etwa dreifach

¹⁾ Diese kinetisch-analytische Verfolgungsweise der Reaktion wurde seinerzeit von Spitalsky beschrieben [Ber. 48, 3187 (1910)] und für unseren Fall etwas modifiziert.

normalen Schwefelsäurelösung eingegeben, die ungefähr 0.03 g Mol. auf 1 Liter Wasserstoffsperoxyd enthielt.

Der angegebene Gehalt an H_2SO_4 und H_2O_2 brauchte nicht eben genau bekannt zu sein, musste aber in bezug auf H_2O_2 in allen für den gegebenen Versuch dienenden Kölbchen der gleiche sein.

Bei jeder Probeentnahme wurden genau 5 cm³ Reaktionslösung in die vorbereitete Schwefelsäure hineingegossen, wobei unter momentaner und vollständiger Reduktion der Chromsäure die katalytische Reaktion zum Stillstand kam.

Das vorhandene Wasserstoffsperoxyd, welches in stark saurer Lösung sehr beständig ist, konnte dann später (noch am nächsten Tage) mit Permanganat titriert werden. Der ursprüngliche Gehalt an Wasserstoffsperoxyd in der zur Probeaufnahme dienenden Schwefelsäure ergab die Möglichkeit, auch noch die kleinsten H_2O_2 -Mengen in Reaktionslösungen ganz am Ende der Katalyse genügend genau zu bestimmen, während ohne diese Massnahme wegen des Mangels des Wasserstoffsperoxyds für die Reduktion der Chromsäure die Katalyse nicht momentan zum Stillstand gebracht werden konnte und ausserdem die, wenn auch sehr kleine, H_2O_2 -Menge, die zur Reduktion des Katalysators verbraucht wird, einen gegen Ende der Katalyse schon merklichen Fehler in die Konzentrationsbestimmung des H_2O_2 mit sich bringen würde.

Als Endmoment der katalytischen Reaktion wurde diejenige Probe verwendet, nach welcher der Permanganatverbrauch für die Titration der Probe eben konstant wurde.

Auf diese Weise lässt sich der kinetische Verlauf der katalytischen Reaktion sehr ausführlich und bis 0.001 Mol. analytisch verfolgen.

Experimentelle Ergebnisse.

In der Tabelle 2 sind nun die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen während der Katalyse bei einer mit Salpetersäure angesäuerten Bichromatlösung angeführt.

Diagramm 2 veranschaulicht das erhaltene Bild.

Wie ersichtlich, ist der Gang der Leitfähigkeit der Reaktionslösung während der Katalyse äusserst scharf. Im Intervall der Abnahme des H_2O_2 von 0.2271 bis 0 steigt die Leitfähigkeit von 6.20 bis 9.572, d. h. um 54%. Sehr Bemerkenswert ist der Verlauf der Leitfähigkeitskurven selbst. Zuerst zeigt die Leitfähigkeit eine sehr langsame Steigung, dann springt sie innerhalb 10 bis 15 Minuten sehr steil hinauf, um weiter wieder sehr langsam bis zu einem Grenzwert hinaufzusteigen.

Tabelle 2. Die Leitfähigkeitsänderung der Reaktionslösung während der Katalyse. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00192$, $C_{HNO_3} = 0.00409$.

Minuten	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$	Minuten	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$
6.6	0.220	6.187	58.5	0.005	8.064
15.3	0.179	6.193	60.0	0.003	8.252
20.5	0.153	6.237	62.2	0.0022	8.510
28.5	0.127	6.237	65.3	0.002	8.880
40.0	0.088	6.280	69.8	—	8.950
45.0	0.070	6.420	79.5	—	9.340
50	0.062	6.500	81.8	—	9.472
53.2	0.032	6.923	100	—	9.572
55.5	0.014	7.517	∞	—	9.57

Es musste nun natürlich nachgewiesen werden, dass der angeführte Gang der Leitfähigkeit nicht durch irgendwelche zufälligen Faktoren, sondern durch das gesetzmässige Verschwinden der H -Ionen im Zusammenhang mit der Bildung von Zwischenprodukten bedingt wird und eben für die angesäuerte Bichromatlösung, welche auch die eigentümliche Kinetik der Katalyse aufweist, charakteristisch ist.

Dass dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die folgenden Versuche, die mit neutralem Bichromat und andererseits mit dem angesäuerten Bichromat in Gegenwart von einem Puffersalz angestellt wurden.

Tabelle 3. Die Leitfähigkeitsänderung während der Katalyse bei neutralem Bichromat. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00192$.

$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$
0.163	4.585	0.031	4.890
0.153	4.673	0.024	4.890
0.141	4.673	0.017	4.932
0.106	4.691	0.012	4.932
0.091	4.750	0.008	4.890
0.076	4.847	0.004	4.847
0.069	4.847	0.000	4.865
0.040	4.815		

Wie wir aus der Tabelle 3 sehen, ist bei neutralem Bichromat der Zuwachs der Leitfähigkeit während der Katalyse äusserst gering. Bei dem Abfall der Wasserstoffsperoxydkonzentration von 0.163 bis 0 ist die Leitfähigkeit bloss um 0.28, d. h. etwa 6%, gestiegen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dieser kleine Zuwachs der Leitfähigkeit in der Tat von nebensächlichen Faktoren herrührt, wie z. B. doch das Anhaften der Gasbläschen am Anfang der Reaktion, wo die Reaktion bei Bichromat monomolekular anfänglich sehr schnell verläuft. Sollte

diese Änderung der Leitfähigkeit tatsächlich von den Gasbläschen herühren, so sehen wir, dass dieser eventuelle Fehler auch überhaupt nicht zu gross sein kann. Wir sehen also bei neutralem Bichromat, wo der Mangel der H -Ionen keinen Anlass zu der reichlichen Bildung der H -Ionen verbrauchenden Zwischenprodukte geben kann und wo die Katalyse monomolekular verläuft, auch einen ganz anderen Gang der Leitfähigkeit während der Katalyse, als oben bei der angesäuerten Bichromatlösung.

Analoge Ergebnisse haben wir bei angesäuertem Bichromat in Gegenwart von einem Puffersalz (Natriumacetat). Auch hier, wo die H -Ionenkonzentration durch das Puffersalz reguliert wird, ist der Aufstieg der Leitfähigkeit ebenso gering. In der Tabelle 4 ist der maximale Aufstieg der Leitfähigkeit im Laufe der Katalyse bei verschiedenen Versuchen zusammengestellt.

Tabelle 4. Der maximale Anstieg der Leitfähigkeit während der Katalyse.

$C_{K.Cr.O_2}$	C_{HNO_3}	C_{CH_3COONa}	$\Delta \kappa \varphi$
0.00192	0.00409	0	$3.345 \cdot 10^{-4}$
0.00192	0.00409	0.01747	0.830
0.00192	0	0	0.280

Der Zuwachs 0.28, welcher dem neutralen Bichromat entspricht, kann, wie gesagt, als Korrektion auf die Leitfähigkeitsänderung, die eventuell durch die Gasbläschen bedingt wird, angenommen werden. Bei unseren meisten Versuchen, wo die Leitfähigkeitsänderungen überhaupt sehr gross sind, haben wir diese Korrektion vernachlässigt und nur in speziellen Versuchen (S. 150) wurde sie angebracht.

Wenn nun diese Versuche einwandfrei nachweisen, dass die Leitfähigkeitsänderungen im Laufe der Katalyse jedenfalls von den chemischen Prozessen bei der Bildung von Zwischenprodukten bedingt werden, so bleiben noch zwei Fragen, welche experimentell gelöst werden müssen, bevor wir zu dem Studium der quantitativen Beziehungen zwischen den Leitfähigkeitsänderungen und der Kinetik der Katalyse übergehen können.

Es wird nämlich, wie seinerzeit Spitalsky¹⁾ zeigte, bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die freie Chromsäure bzw. auf die angesäuerte Lösung von Bichromat ein Teil der Chromsäure ganz

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910).

am Anfang der Katalyse teilweise reduziert, und zwar beträgt dieser reduzierte Teil bei genügender Konzentration des Wasserstoffsperoxyds und unseren Katalysatorkonzentrationen 28%. Da nun diese Reduktion ihrerseits mit dem Verbrauch von H -Ionen verbunden ist, so muss dieses Moment berücksichtigt bzw. ausgeschlossen werden. Deswegen haben wir bei allen weiteren Versuchen unsere angesäuerte Bichromatlösung vor dem eigentlichen Versuch der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd unterworfen und für unsere elektrometrisch-kinetischen Versuche schon solche Gleichgewichtslösung gebraucht, welche sich wie ein echter Katalysator verhält und während der weiteren Katalyse nicht mehr chemisch verändert wird¹⁾.

Andererseits war die Frage wichtig, inwiefern die Leitfähigkeitsänderungen ihrerseits umkehrbar sind und dem kinetischen Verlauf der

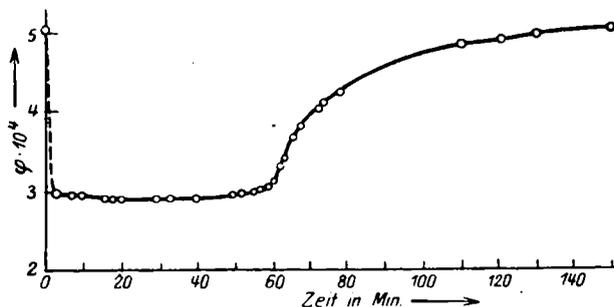


Diagramm 2.

Katalyse folgen. Zu diesem Zweck haben wir unsere angesäuerte und zuerst mit Wasserstoffsperoxyd bearbeitete Gleichgewichtslösung vor dem eigentlichen elektrometrisch-kinetischen Versuch auf ihre Leitfähigkeit geprüft und dann, nach Zugabe des konzentrierten Wasserstoffsperoxyds, welches ja die Verdünnung der Katalysatorlösung nur äusserst wenig ändert (5 auf 145), die Katalyse konduktometrisch so lange verfolgt, bis sich die Leitfähigkeit überhaupt nicht mehr änderte.

Wir sehen aus der Tabelle 5 und dem Diagramm 2 einen starken Abfall der Leitfähigkeit innerhalb der ersten 2 bis 3 Minuten, dann den weiteren Gang derselben, der dem früher beschriebenen ganz ähnlich ist, und, was besonders bemerkenswert ist, wir sehen ganz am Ende der Reaktionen, dass sich der Anstieg der Leitfähigkeit noch immer weiter bei den nicht mehr analytisch bestimmbar Konzentrationen des Wasserstoffsperoxyds fortsetzt, bis die Leitfähigkeit

¹⁾ Spitalsky, loc. cit.

Tabelle 5. Der Gang der Leitfähigkeit in einer vorher mit H_2O_2 bearbeiteten angesäuerten Bichromatlösung.

$$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00096; C_{HNO_3} = 0.00157.$$

Minuten	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$	Minuten	$C_{H_2O_2}$	$\varphi \cdot 10^4$
0	—	5.04	67.5	0.006	3.80
3	0.123	2.97	78	—	4.23
20	0.086	2.92	121	—	4.89
40	0.052	2.92	130	—	4.97
60.3	0.024	3.12	150	—	5.06
65.7	0.010	3.64	∞	—	5.06

schliesslich ganz genau denselben Wert erreicht hat, welchen der Katalysator von Anfang an besass.

Die von Spitalsky nachgewiesene vollständige kinetische Umkehrbarkeit der Katalyse äussert sich in diesem Falle in dem Gange der Leitfähigkeit.

Auf dem Diagramm 3 sehen wir auch, dass der Gang der Leitfähigkeit vollständig unabhängig von der Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds ist, so dass jedem gegebenen Werte der Wasserstoffsperoxydkonzentration ein ganz bestimmter Wert der Leitfähigkeit während der Katalyse entspricht.

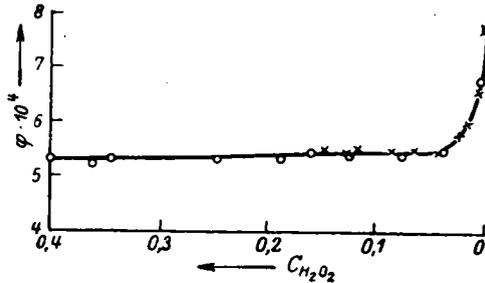


Diagramm 3. Der Leitfähigkeitsgang bei verschiedener Anfangskonzentration des Substrates.

$$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00192; C_{HNO_3} = 0.00203.$$

$$\text{Kurve a} - \text{O } C_{H_2O_2} = 0.545, \text{ Kurve b} - \text{X } C_{H_2O_2} = 0.158.$$

Wir werden gleich sehen, dass alle diese höchst interessanten Erscheinungen auch in der Tat in allernächster Beziehung zu der Kinetik unserer Katalyse und folglich zu dem inneren Mechanismus derselben stehen.

Den quantitativen Zusammenhang zwischen den Leitfähigkeitsänderungen während der Katalyse und der Kinetik derselben zeigen die folgenden Diagramme an, in welchen der kine-

tische Verlauf der Katalyse und der Gang der Leitfähigkeitsänderungen zusammengestellt sind, und zwar sowohl bei verschiedenem Säuregrad des Katalysators, wo ja auch die Kinetik so stark variiert (Diagramm 1) als auch bei verschiedener Berechnungsweise des Reaktionsverlaufes.

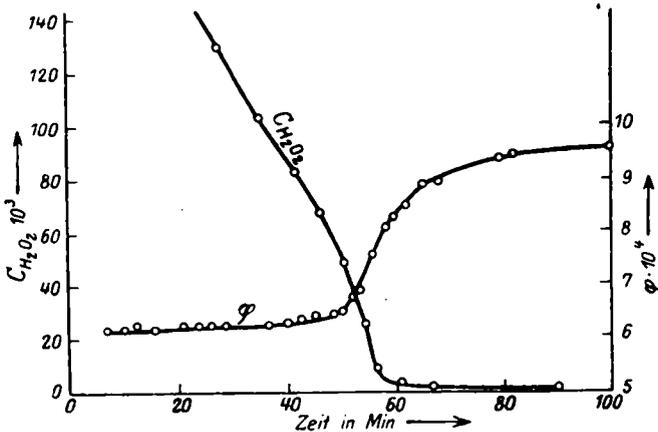


Diagramm 4. Leitfähigkeitsänderungen während der Katalyse und die Kinetik derselben.

$$C_{KCr_2O_7} = 0.00192; C_{HNO_3} = 0.00409.$$

Das Diagramm 4 bezieht sich auf den schon früher in der Tabelle 2 angeführten Versuch und zeigt die gegenseitige Lage der Umsatzkurve und der Leitfähigkeitskurve nach der Zeit. Man sieht hier ganz deut-

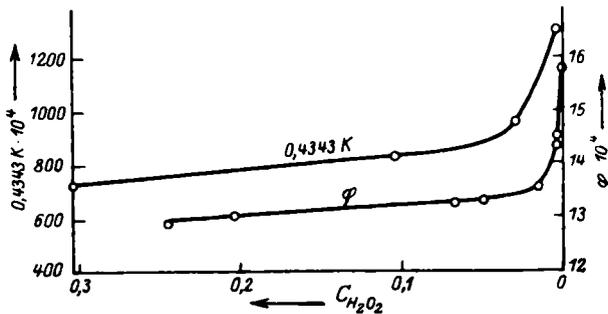


Diagramm 5. Leitfähigkeitsänderungen und die Kinetik bei wenig angesäuertem Bichromat.

$$C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00576; C_{HNO_3} = 0.00157.$$

lich, wie der Anfang des schnelleren Umsatzes eben mit dem starken Aufsteigen der Leitfähigkeit zusammenfällt.

Auf dem Diagramm 5 ist nun ein Versuch mit dem grösseren Verhältnis des Bichromats zu der Säurekonzentration, d. h. mit weniger

angesäuertem Bichromat bezeichnet, bei welchem die Geschwindigkeitskurve mehr oder weniger geradlinig verläuft, so dass der Reaktionsverlauf durch Konstanten erster Ordnung schlechthin ausgedrückt werden kann. Hier ist der auffallende Parallelismus zwischen der Kurve, die den Gang der besonders stark am Ende ansteigenden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zeigt, und derjenigen der Leitfähigkeit sehr belehrend.

Das Diagramm 6 bezieht sich wieder auf die stärker angesäuerte Bichromatlösung mit sehr kompliziertem Verlauf der Geschwindigkeitskurve der Katalyse. Hier sieht man am deutlichsten, wie der Übergang der Geschwindigkeitskurve von ihrem mehr oder weniger horizontalen

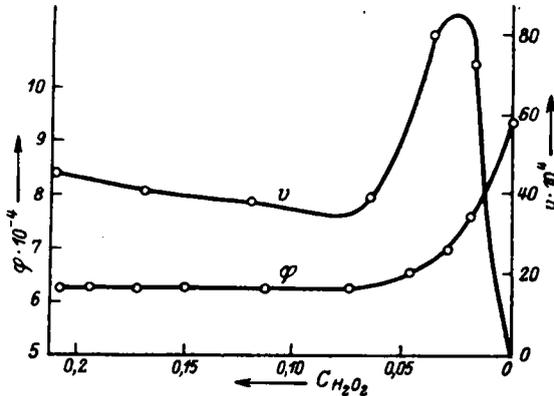


Diagramm 6. Leitfähigkeitsänderungen während der Katalyse und die Kinetik bei stärker angesäuertem Bichromat. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0,00192$; $C_{HNO_3} = 0,00384$.

Teil zu dem Geschwindigkeitsminimum und dann dem scharfen Maximum mit dem Aufstieg der Leitfähigkeit genau zusammenfällt. Es verläuft nämlich die Katalyse bei den Konzentrationen des Wasserstoffsperoxyds, wo die Zusammensetzung der Zwischenprodukte sich nur wenig ändert und deshalb die Leitfähigkeit nur gleichmässig ansteigt, mit allmählich abfallender Geschwindigkeit, und dagegen fällt eben die schärfste Krümmung der Geschwindigkeitskurve nach dem Geschwindigkeitsminimum mit dem stürmischen Prozess der Umwälzung in der Zusammensetzung der Zwischenprodukte und der ebenso beinahe stürmischen Freigabe der H -Ionen auffallend zusammen.

Allerdings ist dieser Parallelismus in der Tat noch komplizierter und erfordert ein näheres Studium; so erreicht die Geschwindigkeitskurve ihr Maximum etwas früher als die Leitfähigkeit.

Das zeigt das Diagramm 7. Hier haben wir noch 2 Kurven zusammengestellt, von denen die eine wie immer die Geschwindigkeitskurve der Katalyse darstellt, während die andere nicht die Leitfähigkeit selbst, sondern die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderungen $\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{t_2 - t_1}$, d. h. die Geschwindigkeit der Umwandlung der Zwischenprodukte als Funktion der H_2O_2 -Konzentration wiedergibt. Hier sieht man nun ganz deutlich, dass die Kurven der Geschwindigkeits- bzw.

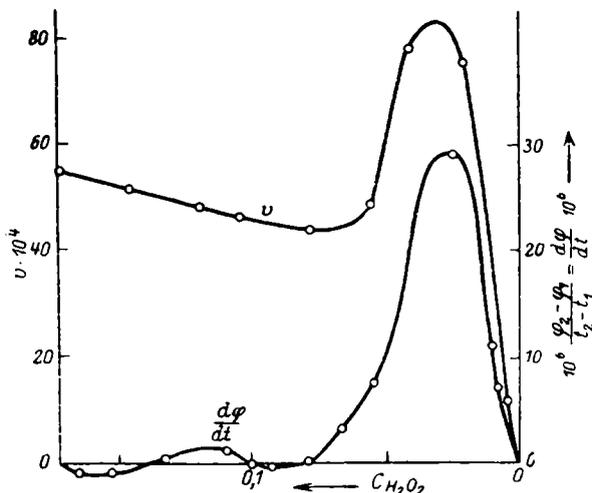


Diagramm 7. Parallelismus zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit $\frac{d\varphi}{dt}$, mit der sich die Leitfähigkeit während der Katalyse ändert.

$$C_{K_4Cr_2O_7} = 0.00192; C_{HNO_3} = 0.00314.$$

Leitfähigkeitsänderung dieselbe Form des scharf ausgeprägten Maximums besitzen, und dass beide Maxima bei ein und derselben Konzentration liegen.

Nach dieser Konzentration fallen dann sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch die Geschwindigkeit, mit der sich die noch immer weiter im Steigen begriffene Leitfähigkeit ändert, äusserst stark gegen Null herunter.

Zur Deutung dieser Beziehungen haben wir nun die Abhängigkeit der Umwandlung der Zwischenprodukte von den einzelnen Faktoren, wie der Konzentration des Katalysators und seiner Hilfsstoffe, studiert.

Der Einfluss der Konzentration des Katalysators und seiner Hilfsstoffe auf den Gang der Leitfähigkeitskurven im Laufe der Katalyse.

Es wurden von uns drei Serien von Versuchen angestellt, und zwar die erste: Variation der Bichromatkonzentration bei konstantem Säuregrad; die zweite: die Variation der Säure bei konstanter Bichromatkonzentration und die dritte: Variation der beiden Konzentrationen gleichzeitig in gleichem Verhältnis.

Es wurden dabei nach der oben beschriebenen Messmethode sowohl die chemische Kinetik als auch Leitfähigkeitsänderungen zeitlich verfolgt.

Diese Versuche sind hier in den Tabellen 5 und 6 und Diagrammen 8, 9 und 10 zusammengestellt.

Es hat sich erwiesen, dass der Gang der Leitfähigkeitswerte während der Katalyse in allen sauren Lösungen und sein Zusammenhang mit der Reaktionskinetik im allgemeinen der gleiche ist und zwar ähnlich demjenigen bei den oben angeführten Beispielen (Tabelle 3, Diagramm 2, 3, 4). In Einzelheiten aber lieferten uns diese Versuchsreihen sowohl in bezug auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeitswerte bei verschiedener Zusammensetzung des Katalysators von der Konzentration des Wasserstoffsperoxyds als auch in bezug auf den Zusammenhang zwischen den Werten der Leitfähigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Konzentration des Wasserstoffsperoxyds reichliches quantitatives Material für die Beurteilung und Berechnung der uns interessierenden chemischen Dynamik der katalytischen Zwischenprodukte.

So hat sich zuerst ergeben, dass je nach der Konzentration des Katalysators und seines Hilfsstoffes des H -Iones ausser der Änderung der Lage sowohl der Leitfähigkeits- wie der Geschwindigkeitskurven die Werte der H_2O_2 -Konzentration, bei welchen der Anstieg der Leitfähigkeit einsetzt, sich recht gesetzmässig aber je nach der Variation des Katalysators oder des Hilfsstoffes sehr verschiedenartig ändern, d. h. dass sich die Biegepunkte der Leitfähigkeitskurven verschieben. In der Tabelle 5 sind einige Beispiele der Verschiebung von Biegepunkten der Leitfähigkeitskurven angeführt. Allerdings lassen sich die den Biegepunkten entsprechenden Konzentrationen des H_2O_2 nur annähernd bestimmen, es genügt aber diese ungefähre Bestimmung vollständig, um die sehr prägnanten Gesetzmässigkeiten herauszubringen.

Die in der Tabelle 5 unter $C_{0Cr_2O_7}$ verzeichneten Werte der Konzentration des Bichromats sind von uns aus seinen Anfangskonzen-

Tabelle 5. Die den Biegepunkten der Leitfähigkeitskurven entsprechenden Werte von $C_{H_2O_2}$ bei verschiedenen $C_{K_2Cr_2O_7}$ und C_{HNO_3} .

$C_{K_2Cr_2O_7}$	$C_{Cr_2O_7}$	C_{HNO_3}	Biegepunkte bei $C_{H_2O_2} =$
Serie I. C_{HNO_3} ist konstant.			
0.00096	0.00074	0.00157	0.030
0.00192	0.00170	0.00157	0.021
0.00288	0.00266	0.00157	0.013
0.00384	0.00362	0.00157	0.011
0.00480	0.00458	0.00157	0.008
0.00576	0.00554	0.00157	0.006
Serie II. $C_{K_2Cr_2O_7}$ ist konstant.			
0.00192	0.00187	0.00039	0.005
0.00192	0.00181	0.00078	0.010
0.00192	0.00170	0.00157	0.021
0.00192	0.00148	0.00314	0.050
0.00192	0.00134	0.00409	0.055
Serie III. Das Verhältnis $\frac{C_{K_2Cr_2O_7}}{C_{HNO_3}}$ ist konstant.			
0.00096	0.00085	0.00078	0.012
0.00192	0.00170	0.00157	0.021
0.00288	0.00255	0.00235	0.030
0.00384	0.00340	0.00304	0.052

trationen mit Berücksichtigung der teilweisen Reduktion der Chromsäure durch das H_2O_2 auf Grund der von Spitalsky seinerzeit speziell ausgeführten Bestimmungen¹⁾ berechnet worden.

Die angeführten Werte des Bichromats $C_{Cr_2O_7}$ werden auch zur Berechnung aller weiteren quantitativen Beziehungen herangezogen.

Wenn man nach der Tabelle 5, Serie I nicht etwa von einer umgekehrten Proportionalität zwischen den Biegepunkten entsprechenden H_2O_2 -Konzentrationen und der Cr_2O_7 -Konzentration sprechen kann, so sieht man doch ganz deutlich, dass sie jedenfalls zueinander in einer reziproken Beziehung stehen.

Bleibt nun die Konzentration des Bichromats konstant (Serie II), und wird diejenige der Säure variiert, so zeigt die Leitfähigkeitskurve ein analoges Bild mit dem prinzipiellen Unterschied, dass hier die H^+ -Konzentrationsabnahme sich mit dem Zuwachs der Säurekonzentration

¹⁾ Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **69**, 179 (1910).

tration in gerader Richtung ändert. Je grösser also die Konzentration der Säure bei konstanter Bichromatkonzentration ist, desto früher setzt das Aufsteigen der Leitfähigkeitskurve ein.

Bei gleichzeitiger Variation sowohl der Bichromat- wie auch der Säurekonzentration im konstanten Verhältnis, ist das Bild ziemlich gleich demjenigen bei der Säurevariation (Tabelle 5, III).

Es wurde seinerzeit von Spitalsky gezeigt¹⁾, dass bei der Variation sowohl der Säure- bei konstanter Bichromatkonzentrationen, als auch der Konzentration der freien Chromsäure, was unserem variierten konstanten Verhältnis entspricht, die Geschwindigkeitsmaxima sich ebenso verschieben und zwar erwies sich bei ihm die H_2O_2 -Konzentration, die den Geschwindigkeitsmaxima entspricht, als einfach proportional der Konzentration der freien Chromsäure.

Wir sehen also hier, dass die Gesetzmässigkeiten bei der Umwandlung der Zwischenprodukte, sofern sie sich in den Leitfähigkeitsänderungen äussern, mit denjenigen der Reaktionsgeschwindigkeit und ihrer Änderungen in engster Verbindung stehen.

Um die uns interessierenden dynamischen Verhältnisse der Bildung der Zwischenprodukte und ihren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nach Möglichkeit zu klären, war es notwendig, die quantitativen Beziehungen festzustellen, welche bestehen zwischen der Konzentration des Katalysators, bzw. seiner Hilfsstoffe, der H -Ionen und der Konzentration der Zwischenprodukte, d. h. der Abnahme der H -Ionenkonzentration einerseits, und andererseits zwischen diesen Grössen und den Werten der Reaktionsgeschwindigkeit selbst.

Zu diesem Zweck mussten die Werte von $C_{0Cr_2O_7}$, C_H , ΔC_H und V in verschiedenen Reaktionslösungen natürlich bei einer und derselben Konzentration des Substrates $C_{H_2O_2}$ miteinander verglichen werden und haben wir dafür die Konzentration $C_{H_2O_2}$ gleich 0.1 mol. gewählt.

Das ist eben die H_2O_2 -Konzentration, die ziemlich nahe am Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt, bei der sich sowohl die Leitfähigkeit, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr bequem und genau bestimmen lassen, und andererseits die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung der Konzentrationen des Katalysators stark ausgeprägt ist.

Die aus der Leitfähigkeitsabnahme in der auf S. 134 beschriebenen Weise berechneten Konzentrationen der durch Zwischenprodukte gebundener H -Ionen sind in diesem Falle zwecks weiterer Verwendung

¹⁾ Loc. cit 69, 179 (1910).

mit dem oben auf der S. 134 abgeleiteten Korrektionsfaktor korrigiert worden.

Die Ausrechnung dieses Korrektionsfaktors ermöglichte der Umstand, dass Spitalsky in seiner Arbeit nicht nur die Reduktionsgleichgewichte der Chromsäure bei der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds analytisch genau feststellte, sondern auch mit Hilfe der Diazoessigester-Katalyse die H -Ionenkonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen genau ermittelte.

Allerdings beziehen sich die von Spitalsky bestimmten Werte auf die H -Ionenkonzentration der Katalysatorlösungen als solcher in Abwesenheit von Wasserstoffsperoxyd. Wir sind aber zu der Annahme berechtigt, dass bei der von uns zum Vergleich herangezogenen Konzentration des Wasserstoffsperoxyds 0.1 in unseren sauren Lösungen sämtliche H -Ionen bei der Bildung der Zwischenprodukte gebunden werden, so dass hier bei gegebenen, mit den von Spitalsky gebrauchten identischen Konzentrationen des Katalysators in seinem Gleichgewichtszustande die unmittelbar vor Anfang der weiteren katalytischen Reaktion vorhandenen H -Ionen, als gleich der H -Ionen Abnahmen während der Katalyse angenommen werden können.

Die Berechtigung zu einer solchen Annahme geben die von uns ausgeführten Versuche. Es hat sich nämlich aus den mit der Variation der Säurekonzentration ausgeführten Versuchsreihen bei konstanten Bichromatkonzentrationen (Tabelle 5, II) ergeben, dass die Werte der spezifischen Leitfähigkeit dieser Reaktionslösungen während der Katalyse bei der Konzentration 0.1 des Wasserstoffsperoxyds und bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der genommenen Salpetersäure untereinander gleich sind und zwar:

$C_{K_2Cr_2O_7}$	C_{HNO_3}	$\varphi \cdot 10^4$ bei $C_{H_2O_2} = 0.1$
0.00192	0.00039	4.79
0.00192	0.00078	4.86
0.00192	0.00157	4.84
0.00192	0.00000	4.72

Die spezifische Leitfähigkeit einer 0.00192 mol. Kaliumbichromatlösung selbst beträgt $4.865 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm.

Wir sehen also, dass bei verschiedenen die Konzentration des Bichromates nicht übersteigenden Anfangskonzentrationen der Säure die chemische Beanspruchung der H -Ionen bei der Katalyse eine so weitgehende ist, dass alle diese Reaktionslösungen bei den angegebenen

H_2O_2 -Konzentrationen die gleiche spezifische Leitfähigkeit wie die neutrale Kaliumbichromatlösung besitzen.

Vergleichen wir nun den in bezug auf die Konzentrationen des Bichromates und der Salpetersäure mit demjenigen von Spitalsky identischen Versuch ($C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00192$, $C_{HNO_3} = 0.00384$), für welchen Spitalsky mit Hilfe der Diazoessigester-Katalyse die H -Ionenkonzentrationen nach Bearbeitung mit Wasserstoffsuperoxyd zu 0.00060 norm. gefunden hat, so berechnet sich unser Korrektionsfaktor als Verhältnis des von Spitalsky ermittelten H -Ionenkonzentrationswertes, zu dem von

uns nach der Formel $\frac{\Delta_m \rho}{350}$ berechneten, gleich

$$a = \frac{0.00060}{0.00091} = 0.65. \quad (6)$$

Den so berechneten Wert des Korrektionsfaktors a haben wir noch auf folgende Weise kontrolliert: Aus Versuchen von Spitalsky kennen wir die vollständige Ionenzusammensetzung von den Gleichgewichtslösungen des Katalysators, und andererseits haben wir die spezifische Leitfähigkeit derselben Lösungen gemessen.

Daraus lässt sich der Anteil der spezifischen Leitfähigkeit, welcher auf die Beweglichkeit des dreiwertigen Chroms in unseren Lösungen fällt, leicht berechnen, indem wir die H -Ionenkonzentrationen dieser Gleichgewichtslösungen gleich setzen:

$$C_{0H} = \frac{\rho_0 \cdot 10^3 [111 C_{0Cr_2O_7} + 74 C_K + 70.6 C_{NO_3} + (C_{0K_2Cr_2O_7} - C_{0Cr_2O_7})x]}{350},$$

wo $C_{0K_2Cr_2O_7} - C_{0Cr_2O_7}$ der Konzentration des dreiwertigen Chroms entspricht (vgl. S. 133). Daraus ermittelt sich die Beweglichkeit x zu 35.

Mit Hilfe des so errechneten Wertes für die Beweglichkeit des dreiwertigen Chroms in unseren Reaktionslösungen, haben wir für verschiedene katalytische Lösungen ihren H -Ionenengehalt vor der weiteren katalytischen Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds berechnet, und die so erhaltenen Werte wiederum mit denen aus der Abnahme der Leitfähigkeit während der Katalyse verglichen.

Dabei hat sich der Mittelwert von den aus verschiedenen Versuchen mit verschiedener Zusammensetzung des Katalysators berechneten und nur in engen Grenzen schwankenden Werten des Korrektionsfaktors zu 0.66 ergeben, welcher mit dem oben unmittelbar berechneten sehr gut übereinstimmt.

Mit Hilfe dieses Korrektionsfaktors $a = 0.66$ haben wir nun die in der Kolumme 7 der Tabelle 6 gezeigten Werte der H -Ionenkonzentrationsabnahme bei der Bildung der Zwischenprodukte berechnet.

Tabelle 6. Die Beziehungen zwischen den der Konzentration $C_{H_2O_2} = 0.1$ mol. entsprechenden Werten von Geschwindigkeit der Katalyse V , der gesamten Konzentration des Katalysators $C_0C_{r_2O_7}$ und gebundener Konzentration der H -Ionen — ΔC_H bei der Variation des ursprünglichen Katalysators — und Säurekonzentration (vgl. S. 146).

NN der Ver- suche	$C_{K_2Cr_2O_7}$	$C_0C_{r_2O_7}$	C_{HNO_3}	$\Delta\varphi \cdot 10^4$	ΔC_H		$V \cdot 10^4$
					Unkorr.	Korr.	
Serie I.							
1	0.00096	0.00074	0.00157	2.137	0.00061	0.00040	21
2	0.00192	0.00170	0.00157	2.24	0.00064	0.00042	61
3	0.00288	0.00266	0.00157	2.16	0.00062	0.00041	104
4	0.00384	0.00362	0.00157	2.48	0.00071	0.00047	143
5	0.00480	0.00458	0.00157	2.13	0.00061	0.00040	185
6	0.00576	0.00554	0.00157	2.54	0.00072	0.00048	287
Serie II.							
7	0.00192	0.00192	0.0000	0.14	0.00004	— ¹⁾	55
8	0.00192	0.00187	0.00039	0.57	0.00016	— ¹⁾	61
9	0.00192	0.00181	0.00078	1.34	0.00038	— ¹⁾	66
10	0.00192	0.00170	0.00157	2.24	0.00064	0.00042	61
11	0.00192	0.00163	0.00203	2.45	0.00070	0.00046	60
12	0.00192	0.00148	0.00314	3.10	0.00083	0.00058	45
13	0.00192	0.00138	0.00384	3.17	0.00091	0.00060	37
14	0.00192	0.00134	0.00409	3.34	0.00096	0.00063	34
Serie III.							
15	0.00096	0.00085	0.00078	1.41	0.00040	0.00026	31
16	0.00192	0.00170	0.00157	2.24	0.00064	0.00042	61
17	0.00288	0.00255	0.00235	2.45	0.00070	0.00046	98
18	0.00384	0.00340	0.00314	2.87	0.00082	0.00054	157

Betrachten wir nun näher die bei verschiedenen Anfangskonzentrationen sowohl des Katalysators als der Säure schliesslich erhaltenen Werte, so ergeben sich folgende bemerkenswerte Beziehungen.

In der Bichromatreihe bei konstanter Säurekonzentration (Serie I) wächst die Reaktionsgeschwindigkeit — direkt proportional der Konzentration des Bichromats.

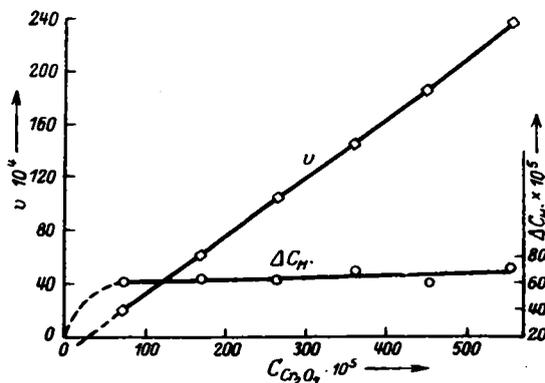
Bei der Variation der Bichromatkonzentration von 0.00074 bis 0.00554, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 11.28fache, da-

¹⁾ An diesen Werten ist wegen ihrer Kleinheit die Korrektur mit dem Faktor a nicht angebracht worden, weil hier auch der Einfluss der Gasbläschen ihre Berechnung illusorisch machen kann.

gegen ändert sich die Leitfähigkeitsabnahme, d. h. die entsprechende Abnahme der H -Ionenkonzentration beinahe gar nicht, und zeigt jedenfalls absolut keinen Parallelismus mit der Reaktionsgeschwindigkeit (Diagramm 8).

Wenn wir von den durch verschiedene Nebenfaktoren bedingten Schwankungen der ΔC_H -Werte absehen, so können wir annehmen, dass die Werte der H -Ionenkonzentrationsabnahmen bei der Bildung der Zwischenprodukte von der Konzentration des Bichromates vollständig unabhängig sind.

Ganz andere Beziehungen sehen wir nun bei der Variation der Säurekonzentration und konstantem Gehalt des Bichromates (Serie II).



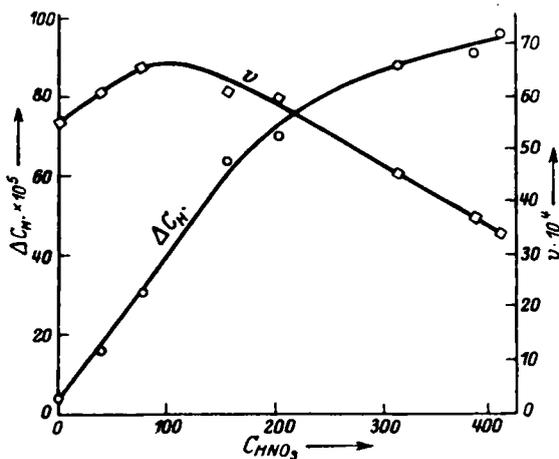
Diagr. 8. Einfluss der Bichromatkonzentration auf die Werte der Leitfähigkeitsabnahme und der Reaktionsgeschwindigkeit (Serie I, Tabelle 6).

Zwischen der Geschwindigkeit der Katalyse bei 0.1 mol. H_2O_2 -Konzentration und der Anfangskonzentration der Säure besteht keine einfache Beziehung. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird zuerst etwas grösser. Bei weiterer Vergrößerung der C_{HNO_3} sinkt aber die Reaktionsgeschwindigkeit nach einer geraden Linie, wie dies das Diagramm 9 zeigt, immer weiter.

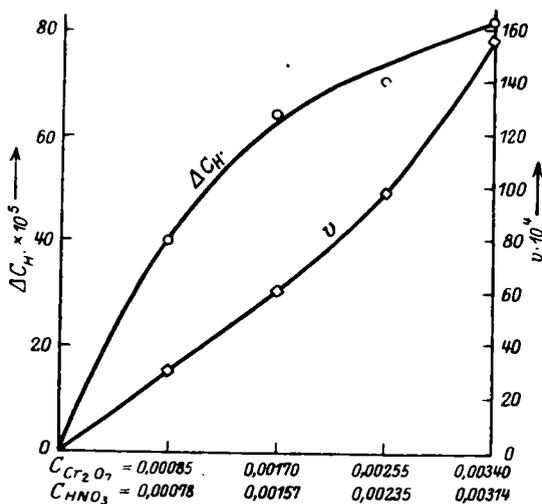
Dagegen wächst die der H_2O_2 -Konzentration 0.1 mol. entsprechende H -Ionenkonzentrationsabnahme mit der Vergrößerung der Anfangskonzentration der Säure nach einer allerdings etwas gekrümmten Kurve immer weiter.

Bei der Vergrößerung der Anfangskonzentration der Säure auf das 10.48fache wächst die H -Konzentrationsabnahme auf das etwa 8fache.

In Anbetracht dessen, dass wir hier die H -Ionenabnahme wegen der Zwischenproduktsbildung nicht mit der Anfangskonzentration der



Diagr. 9. Einfluss der Säurekonzentration auf die Werte der Leitfähigkeitsabnahme und der Reaktionsgeschwindigkeit (Serie II, Tabelle 9).



Diagr. 10. Einfluss der Bichromat- und Säurekonzentration bei konstantem Verhältnis auf die Leitfähigkeitsabnahme und Reaktionsgeschwindigkeit (Serie III, Tabelle 9).

H -Ionen, sondern mit der ursprünglichen Konzentration der Salpetersäure vergleichen, ist es natürlich begreiflich, dass wir hier keine genaue direkte Proportionalität beobachten.

Es genügt uns auch die von uns festgestellte Tatsache, dass die H -Ionenabnahme mit der Erhöhung der Anfangskonzentration der Salpetersäure jedenfalls allmählich stark wächst, während, wie wir gesehen haben, die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein flaches Maximum passierend sogar sinkt.

Es besteht also auch hier, d. h. zwischen der Säurekonzentration und H -Ionenabnahme einerseits, und Säurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit andererseits kein Parallelismus.

Es besteht ein solcher Parallelismus nur in der dritten unserer Versuchsreihen, wo die Bichromat- und Säurekonzentration gleichzeitig im gleichen Verhältnis variiert werden (Diagramm 10). Es lässt sich übrigens dieser Parallelismus von den bei der ersten und zweiten Versuchsreihe beobachteten Gesetzmässigkeiten voraussehen und bestätigt daher diese Beziehungen.

Der Versuch einer quantitativen Berechnung der Konzentration des beständigeren Zwischenprodukts.

Es lassen sich die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Katalyse als Funktion von der Konzentration der Zwischenprodukte und allen anderen Grössen aus der Theorie von Spitalsky folgendermassen ableiten.

Bezeichnen wir die Konzentrationen verschiedener sich gleichzeitig und umkehrbar bildenden z. B. drei Zwischenprodukten mit C_{M_1} , C_{M_2} und C_{M_3} , mit p_1 , p_2 , p_3 die stöchiometrischen Koeffizienten für H -Ionen, d. h. die Anzahl der für die Bildung eines Molekels jedes Zwischenproduktes verbrauchten H -Ionen, und mit q_1 , q_2 , q_3 die analogen Koeffizienten für die $Cr_2O_7^{2-}$ -Ionen, so bekommen wir folgende Ausdrücke für die Abnahme der H -Ionen und der $Cr_2O_7^{2-}$ -Ionen wegen der Bildung von Zwischenprodukten.

$$C_H = C_{0H} - (p_1 C_{M_1} + p_2 C_{M_2} + p_3 C_{M_3}), \quad (7)$$

$$\Delta C_H = C_{0H} - C_H = p_1 C_{M_1} + p_2 C_{M_2} + p_3 C_{M_3}, \quad (8)$$

und ebenso

$$\Delta C_{Cr_2O_7} = C_{0Cr_2O_7} - C_{Cr_2O_7} = q_1 C_{M_1} + q_2 C_{M_2} + q_3 C_{M_3}. \quad (9)$$

Für die Geschwindigkeit der Katalyse haben wir andererseits

$$V = k_1 C_{M_1} + k_2 C_{M_2} + k_3 C_{M_3}, \quad (10)$$

wo k_1 , k_2 , k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der unumkehrbaren Zersetzung der Zwischenprodukte M_1 , M_2 und M_3 sind.

Vergleichen wir nun untereinander die drei Ausdrücke für V , ΔC_H und $\Delta C_{Cr_2O_7}$, so sehen wir eine vollständige Symmetrie in der Zu-

sammensetzung dieser Ausdrücke, also eine vollständige Symmetrie der Abhängigkeit der Werte von Geschwindigkeit, H -Ionenkonzentrationsabnahme und Bichromatkonzentrationsabnahme von den Konzentrationen der Zwischenprodukte und folglich von allen diese Konzentrationen bestimmenden Faktoren. Daraus sollte nun erwartet werden, dass die Werte von V und ΔC_H als symmetrische Funktionen auch untereinander in symmetrischer Abhängigkeit sein werden, was aber, wie wir gesehen haben, nicht der Fall ist.

Es wird aber diese Symmetrie nur dann auch in der Tat bestehen müssen, wenn alle Glieder der Ausdrücke von V und ΔC_H ihre reelle Bedeutung haben, d. h. wenn keines von den Koeffizienten p oder k gleich Null ist und ebenso, wenn die Konzentration von keinem Zwischenprodukte so klein ist, dass sie aus der entsprechenden Gleichung ausfällt.

Man wird daher umgekehrt je nach dem Vorhandensein, bzw. Abwesenheit der Symmetrie dieser Funktionen über die Werte von den Grössen p , k und C_M beurteilen und entsprechende Schlüsse in bezug auf die Bildung und dynamischen Eigenschaften verschiedener Zwischenprodukte ziehen können.

Wir sehen in unserem Falle, dass sich die Grössen V und ΔC_H bei der Variation der Katalysatorzusammensetzung nicht symmetrisch verhalten (Diagramme 8, 9 und 10). Es müssen also die Ausdrücke für diese Grössen in unserem Falle auch nicht symmetrisch gebaut werden, d. h. es ist in unserem Falle ein Teil der Geschwindigkeitskonstanten k , oder der Koeffizienten p , bzw. ein Teil der Grössen C_M gleich Null zu setzen.

Dies bedeutet nun physikalisch-chemisch:

Es sind bei unserer Katalyse nicht alle Zwischenprodukte, die in Betracht kommen, eben solche, welche gleichzeitig H -Ionen verbrauchen und grosse Affinitätskonstanten besitzen, d. h. in relativ grösseren Konzentrationen während der Katalyse auftreten und gleichzeitig auch sich sehr schnell unumkehrbar zersetzen (grosse kinetische Konstanten k).

Es kann sein, dass das eine oder das andere Zwischenprodukt wohl sich mit grosser Affinitätskonstante bildet und also in bedeutender Konzentration bei der Katalyse auftritt, aber wegen seines relativen kleineren Labilitätsgrades (seiner grösseren Beständigkeit) eine relativ kleine Geschwindigkeitskonstante seiner Zersetzung besitzt (d. h. $k = 0$), oder bei seiner Bildung keine H -Ionen verbraucht (d. h. $p = 0$).

Betrachten wir nun von diesem Standpunkte aus unseren Fall.

Bei neutralem Bichromat verläuft die Reaktion monomolekular und ohne merklichen Verbrauch der H -Ionen, ohne merkliche Abnahme der Leitfähigkeit infolge der Zwischenproduktbildung.

Es kann dies wahrscheinlich dadurch zustande kommen, dass die sich mit Bichromat bildenden Zwischenprodukte sehr kleine Affinitätskonstanten besitzen und deswegen nur in sehr kleinen Konzentrationen auftreten, dabei aber wegen grosser Geschwindigkeitskonstanten der unumkehrbaren Zersetzung eben als aktive Zwischenprodukte die Katalyse leiten.

Sollte sich bei neutralem Bichromat, ausser dem keine H -Ionen verbrauchenden, noch solches bilden, welches die H -Ionen verbraucht, so erscheint es wegen des monomolekularen Verlaufes der Reaktion, jedenfalls höchst wahrscheinlich, dass auch dieses aktive Zwischenprodukt sehr kleine Affinitätskonstante besitzt, deswegen nur in sehr kleiner Konzentration auftritt und eine nur unmerkliche H -Ionenabnahme bedingt.

Es existieren also in unserer Reaktion ein oder zwei Zwischenprodukte, welche grosse kinetische Konstanten und sehr kleine Affinitätskonstanten besitzen, von welchen eins eventuell auch keine H -Ionen zu seiner Bildung verbraucht.

Es folgt dann daraus, dass diese zwei Zwischenprodukte aus der Gleichung für ΔH ausfallen, die dann lautet: $\Delta C_H = a_3 C_{H_2O_2}$, während die den aktiven Zwischenprodukten entsprechenden Glieder in der Gleichung von V wegen grosser Werte von ihren kinetischen Konstanten k_1 und k_2 bestehen bleiben.

Andererseits haben wir die Verwicklung der Kinetik in den sauren Bichromatlösungen, die sich (Diagramm 1) in der starken Verminderung der Geschwindigkeit gegenüber den Bichromatkurven bei grösseren H_2O_2 -Konzentrationen und in dem starken Aufsteigen der Geschwindigkeit gegen Ende der Katalyse und in sonst allen Eigentümlichkeiten der Kinetik äussert.

Es erscheint nun sehr plausibel, anzunehmen, dass sich in sauren Lösungen ausser den zwei bzw. einem oben bezeichneten noch ein oder mehrere Zwischenprodukte bilden, welche eben die H -Ionen verbrauchen, dass sie eben grosse Affinitätskonstanten besitzen und deswegen sowohl die Cr_2O_7 -, als auch die H -Ionen weitgehend binden und dadurch die beobachtete Leitfähigkeitsabnahme bedingen und dass diese Zwischenprodukte wenig aktiv sind, d. h. dass ihre kinetischen Konstanten relativ klein sind.

Durch solche Annahme, die mit der Form der Geschwindigkeitskurven im Einklang stehen, kommen wir zu den Ausdrücken:

$$V = k_1 C_{M_1} + k_2 C_{M_2} + k_3 C_{M_3}, \quad (11)$$

$$AC_H = a_3 C_{M_3}, \quad (12)$$

welche der von uns gefundenen Unsymmetrie dieser Funktionen vollständig Rechnung tragen.

Wir kommen zu dem sehr interessanten Schluss, dass die Katalyse sowohl in neutralen Bichromatlösungen, wie auch in Säuren durch dieselben aktiven Zwischenprodukte geleitet wird, dass also die Verwicklung der Kinetik in sauren Lösungen eben durch die Bildung und umkehrbaren Rückzerfall eines beständigeren, den Katalysator und die *H*-Ionen bindenden Zwischenproduktes bedingt ist.

Dieses Zwischenprodukt verdient insofern ein besonderes Interesse, als es wegen seiner grossen Affinitätskonstante rechnerisch leichter fassbar ist und andererseits als eben dieses Produkt die ausserordentliche, dabei aber gesetzmässige Verwicklung der Reaktionskinetik durch seine umkehrbaren Umwandlungen bestimmt.

Die chemische Natur und die Affinitätskonstante des beständigeren Zwischenproduktes.

Die Annahme, dass sich gleichzeitig mit den aktiven Zwischenprodukten auch beständigere Produkte bilden, findet ihre Bestätigung in den präparativen Untersuchungen von Pissarjevsky¹⁾ und besonders von Riesenfeld²⁾.

So gelang es z. B. Riesenfeld durch Erniedrigung der Temperatur einer Mischung von konzentrierten Lösungen von Wasserstoffsperoxyd und Chromsäure aus derselben je nach den Bedingungen verschiedene gut definierte Verbindungen der Überchromsäuren zu erhalten.

Diese, in festem trockenen Zustande beständige Verbindungen, zersetzen sich in der Lösung mehr oder weniger energisch je nach dem Säuregrad der Lösung zu Chromsäure und Sauerstoff.

Wir können bisher noch nichts Entscheidendes darüber sagen, ob diese Perchromate mit den Zwischenprodukten identisch sind, welche bei uns in der Reaktionslösung während der Katalyse fungieren. Aber wir können uns auf die Beziehungen stützen, die wir während der Katalyse mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen beobachtet haben und

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 368 (1901); **43**, 173 (1902); Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 341 (1902).

²⁾ Ber. **38**, 1885, 3380, 3578 (1905).

die ja letzten Endes die Gleichgewichts- bzw. die Dissoziationsverhältnisse der Zwischenprodukte wiedergeben.

Wir werden sehen, dass wir uns die Zusammensetzung unseres beständigeren Überchromsäurekomplexes am wahrscheinlichsten aus 1 H -Ion, 2 Cr_2O_7 -Ionen und 2 Molekülen von Wasserstoffsuperoxyd vorstellen können.

Ist eine solche Annahme über die Stöchiometrie unseres Zwischenproduktes richtig, dann müssen die sich auf diese Annahme stützenden Gleichgewichtsgleichungen und die Dissoziationsverhältnisse die von uns beobachteten Leitfähigkeitswerte bei einer gegebenen Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds genau wiedergeben und, was dasselbe ist, muss der aus den Leitfähigkeitsabnahmewerten berechnete Verbrauch der H -Ionen mit den theoretisch berechneten übereinstimmen, d. h. es muss der von uns berechnete Korrektionsfaktor $\alpha = 0.66$ auch hier wieder bestätigt werden.

Bei dieser Annahme muss das Überchromsaureanion dreiwertig sein. Daraus ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit unserer Reaktionslösung in einem gegebenen Reaktionsmoment zu¹⁾

$$\varphi = 350(C_{0H} - C_M) + 111(C_{0Cr_2O_7} - 2C_M) + 3l, \quad (13)$$

wo l die äquivalente Beweglichkeit des komplexen Anions ist.

Daraus berechnet sich, unter Annahme unseres Berechnungsfaktors 0.66, der Beweglichkeitswert dieses Aniones zu $l = 14$.

Ein solcher Wert von Beweglichkeit ist aber höchst unwahrscheinlich. Der wahrscheinliche Wert der Beweglichkeit dieses Aniones wird analog demjenigen des Bichromates etwa 60 sein.

Setzen wir die Beweglichkeit von $l = 60$ ein, dann bekommen wir umgekehrt für den Korrektionsfaktor α den Wert 0.86 anstatt 0.66.

Es kann also das Komplexanion unmöglich als dreiwertiges in den Gleichgewichten funktionieren, d. h. dreistufig dissoziiert sein, was in Gegenwart von Kationen (Kaliumionen) wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass sich durch Verbindung mit Kaliumionen die Anionen mit kleinerer Wertigkeit bilden können, d. h., dass die elektrolytische Dissoziation unseres Komplexes sich nur zwei- bzw. einstufig vollzieht.

Stellen wir uns das allgemeine Schema vor als



wo n die Anzahl der in Verbindung mit dem Komplexanion tretenden

¹⁾ Es werden dabei die sich in ganz kleinen Mengen bildenden aktiven Zwischenprodukte vernachlässigt.

Kaliumionen und x die Wertigkeit des zum Teil neutralisierten Aniones ist, so dass $n + x = 3$, dann ist

$$\varphi_0 = 350 C_{0H} + 111 C_{0Cr_2O_7} + 74.4 C_K \quad (15)$$

und

$$\varphi = 350(C_{0H} - C_M) + 111(C_{0Cr_2O_7} - 2C_M) \left. \vphantom{\varphi} \right\} + 74.4(C_K - nC_M) + xl. \quad (16)$$

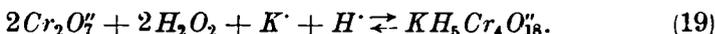
Setzen wir $l = 60$, dann folgt

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi = (572 + 74.4n - 60x) C_M \quad (17)$$

oder

$$C_M = \frac{\Delta\varphi}{572 + 74.4n - 60x}. \quad (18)$$

Andererseits ist $C_M = \Delta C_H = \frac{\Delta\varphi}{530}$. Folglich $60x - 74.4n = 42$. Da aber $x + n = 3$, so resultiert $x = 1.973$, d. h. $x = 2$ und $n = 1$. Es folgt daraus als das wahrscheinlichste gemeinsame Schema der Bildung und der elektrolytischen Dissoziation des beständigeren Zwischenproduktes:



Mit der so festgesetzten Zusammensetzung unseres beständigeren Zwischenproduktes können wir jetzt die Gleichgewichtsgleichung für seine Bildung aus Wasserstoffsuperoxyd aufstellen. Sie wird lauten:

$$\frac{C_M}{(C_{0H} - C_M)(C_{0Cr_2O_7} - 2C_M)^2(C_{0K} - C_M)C_{H_2O_2}^2} = K. \quad (20)$$

Bezeichnen wir $(C_{0Cr_2O_7} - 2C_M)$, d. h. die Konzentration des ungebundenen Dichromates mit $(C_{Cr_2O_7})$ und die der ungebundenen Kaliumionen $(C_{0K} - C_M)$ mit C_K , dann wird

$$C_M = \frac{K \cdot C_{0H} \cdot C_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_K \cdot C_{H_2O_2}^2}{1 + KC_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_K \cdot C_{H_2O_2}^2} \quad (21)$$

und die Konzentration der freien ungebundenen H -Ionen

$$C_H = C_{0H} - C_M = \frac{C_{0H}}{1 + KC_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_K \cdot C_{H_2O_2}^2}, \quad (22)$$

und daraus

$$K = \frac{C_{0H} - C_H}{C_H} \cdot \frac{1}{C_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_K \cdot C_{H_2O_2}^2}. \quad (23)$$

Die Potenzen aller hier auftretenden Grössen sind durch das von uns angenommene stöchiometrische Schema bestimmt und folglich wird bei der aus der Gleichung ersichtlichen Empfindlichkeit der Konstante K zu den angenommenen Potenzen die Prüfung dieser Gleichgewichtsgleichung an unseren experimentellen Ergebnissen eine genügende Kontrolle der Richtigkeit dieser Gleichung sein.

Nun können wir (S. 148) ohne grossen Fehler setzen:

$$C_{0H} = \Delta_m C_H = a \cdot \Delta_\varphi C_H.$$

Nach der Form der Leitfähigkeitskurve kann $\Delta_m C_H = \Delta_{0.1} C_H$, d. h. die Abnahme der C_{0H} bei $C_{H_2O_2} = 0.1$ gleich der beobachteten maximalen Abnahme angenommen werden.

Der hohe Wert von K lässt dies seinerseits ruhig zu.

Weiter:

$$C_{0H} - C_H = \Delta C_H,$$

$$\text{folglich} \quad C_H = C_{0H} - \Delta C_H = \Delta_m C_H - \Delta C_H. \quad (24)$$

Andererseits ist (S. 134)

$$\Delta_m C_H = \frac{\varphi_0 - \varphi_m}{350} \cdot \alpha,$$

$$\Delta C_H = \frac{\varphi_0 - \varphi}{350} \cdot \alpha,$$

und

$$C_H = \frac{\varphi - \varphi_m}{350} \cdot \alpha.$$

Daraus unter Berücksichtigung von (23):

$$K = \frac{\varphi_0 - \varphi_m}{\varphi - \varphi_m} \cdot \frac{1}{C_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_K \cdot C_{H_2O_2}^2} = \frac{\Delta_m \varphi}{\Delta_m \varphi - \Delta \varphi} \cdot \frac{1}{C_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_K \cdot C_{H_2O_2}^2}. \quad (25)$$

Die Werte der Konzentrationen der freien (ungebundenen) Ionen $C_{Cr_2O_7}$ und C_K berechnen sich leicht aus den Werten C_H und ΔC_H , denn wir wissen nach dem stöchiometrischen Schema des Zwischenproduktes, dass einem verschwindenden H -Ion 2 Cr_2O_7 -Ionen und 1 K -Ion entsprechen, d. h.:

$$C_{0Cr_2O_7} - C_{Cr_2O_7} = \Delta C_{Cr_2O_7} = 2 \Delta C_H = 2 \cdot a \cdot \Delta_\varphi C_H,$$

$$C_{0K} - C_K = \Delta C_K = \Delta C_H = a \cdot \Delta_\varphi \cdot C_H.$$

$$\text{Daraus} \quad C_{Cr_2O_7} = C_{0Cr_2O_7} - 2a \cdot \Delta_\varphi \cdot C_H = C_{0Cr_2O_7} - 2 \frac{\varphi_0 - \varphi}{530},$$

$$C_K = C_{0K} - a \cdot \Delta_\varphi \cdot C_H = C_{0K} - \frac{\varphi_0 - \varphi}{530}.$$

Jetzt können wir die Gleichgewichtsgleichung unseres beständigeren Zwischenproduktes auf Grund experimenteller Ergebnisse prüfen.

Dazu werden wir die Gleichgewichtskonstante K aus verschiedenen unserer Versuche berechnen und zwar müssen wir am besten diejenigen Punkte unserer Leitfähigkeitskurven nehmen, welche dem begonnenen umkehrbaren Zerfall des beständigeren Zwischenproduktes entsprechen, d. h. bei einer solchen Konzentration des Wasserstoff-superoxyds, bei welcher der Übergang der Geschwindigkeit der Kata-

lyse von dem Minimum zu dem Maximum bzw. das Ansteigen der Leitfähigkeitskurve stattfindet.

Die richtige Auswahl dieser H_2O_2 -Konzentration hat Bedeutung in bezug auf die Zuverlässigkeit aller dazu gehörigen Werte und ist insofern erschwert, als eben hier bei kleinen H_2O_2 -Konzentrationen die Leitfähigkeit wie auch die Reaktionsgeschwindigkeit sich schnell ändert und nicht sehr genau bestimmbar sind, wie auch andererseits kleine Versuchsfehler sehr merklich die anderen Grössen verschieben. Besonders unzuverlässig sind diejenigen Versuche, wo (z. B. bei grossen Katalysatorkonzentrationen) die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt sehr gross ist. Wir haben deswegen bei der Berechnung von K solche Versuche weggelassen.

In der Tabelle 7 sind nun die Resultate dieser Berechnung von K aus 8 unabhängigen, oben (Tabelle 6) angeführten Versuchen zusammengestellt. Wenn die Schwankungen der auf diese Weise berechneten Werte von K innerhalb der einzelnen Versuche (mit verschiedenen $C_{H_2O_2}$) auch ziemlich gross sind, so zeigen die Mittelwerte an allen Versuchen eine auffallende Übereinstimmung.

Tabelle 7.

Die Affinitätskonstante K des beständigeren Zwischenproduktes nach der Gleichung $K = \frac{C_{0H} - C_H}{C_H} \frac{1}{C_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_K \cdot C_{H_2O_2}^2}$ auf Grund der experimentellen Ergebnisse (Tabelle 6).

Vers. Nr.	$C_0Cr_2O_7$	$\frac{C_{0H} - C_H}{C_H}$	C_{0K}	$C_{H_2O_2}$	$C_{Cr_2O_7}$	C_H	C_K	K	Mittelwert K
3	0.00266	0.00041	0.00576	0.003	0.00214	0.00015	0.00550	$0.8 \cdot 10^{13}$	$1.0 \cdot 10^{13}$
	0.00266	0.00041	0.00576	0.0015	0.00230	0.00023	0.00558	$1.2 \cdot 10^{13}$	
4	0.00362	0.00047	0.00768	0.0015	0.00315	0.000235	0.00744	0.6	$0.6 \cdot 10^{13}$
10	0.00170	0.00042	0.00384	0.015	0.00100	0.00007	0.00349	0.6	$1.05 \cdot 10^{13}$
	0.00170	0.00042	0.00384	0.005	0.00116	0.00015	0.00357	1.5	
12	0.00148	0.00058	0.00384	0.058	0.00037	0.000025	0.00329	1.5	$0.95 \cdot 10^{13}$
	0.00148	0.00058	0.00384	0.052	0.00040	0.00004	0.00330	0.9	
	0.00148	0.00058	0.00384	0.040	0.00046	0.00007	0.00333	0.7	
	0.00148	0.00058	0.00384	0.008	0.00086	0.00027	0.00353	0.7	
13	0.00138	0.00060	0.00384	0.047	0.00029	0.000055	0.00330	1.6	$1.15 \cdot 10^{13}$
	0.00138	0.00060	0.00384	0.028	0.00044	0.00013	0.00337	0.7	
14	0.00134	0.00063	0.00384	0.041	0.00030	0.00011	0.00332	0.9	$1.25 \cdot 10^{13}$
	0.00134	0.00063	0.00384	0.005	0.00077	0.000345	0.00356	1.6	

Mittelwert $K = 1.0 \cdot 10^{13}$.

Mit Hilfe dieser berechneten K -Werte haben wir umgekehrt für einige Versuche ihre Leitfähigkeitskurven ausgerechnet und mit den experimentellen verglichen.

Die Diagramme 11 und 12 zeigen die vorzügliche Übereinstimmung.

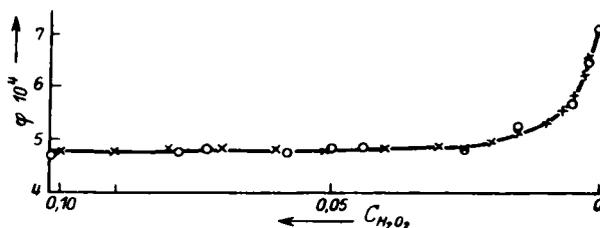


Diagramm 11.

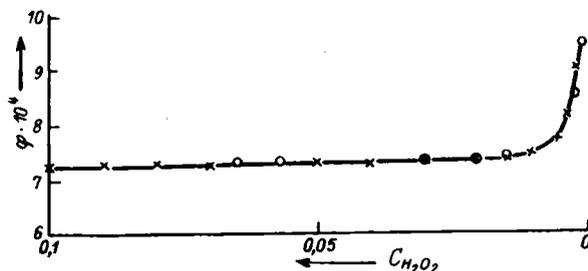


Diagramm 12.

Vergleich der aus Gleichgewichtsbedingungen des Zwischenproduktes berechneten —× und experimentell gefundenen —○ Leitfähigkeitswerte während der Katalyse.
 $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00192$, $C_{HNO_3} = 0.00157$. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.00288$, $C_{HNO_3} = 0.00157$.

Die unbeständigen Zwischenprodukte M_1 und M_2 .

Indem wir auf Grund aller oben beschriebenen experimentellen Resultate als zweifellos festgestellt betrachten können, dass das Zwischenprodukt M_3 mit wahrscheinlicher Zusammensetzung $KH_5Cr_4O_{18}$ und der Affinitätskonstante $K = 1 \cdot 10^{13}$ durch weitgehende Bindung der H -Ionen und des Katalysators und ihre Wiedergabe den für die Kinetik der Katalyse massgebendsten Faktor darstellt, wollen wir jetzt versuchen, die übrigen Zwischenprodukte, die sich offenbar gleichzeitig bilden und die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds bewirken, genauer zu bestimmen.

Wir wissen ja auf Grund der theoretischen Gesetze der Katalyse¹⁾, dass die Geschwindigkeitskurven mit einem Geschwindigkeitsminimum

¹⁾ Spitalsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **122**, 257 (1926).

und einem Maximum die gleichzeitige Existenz und die umkehrbare Ineinanderverwandlung von mindestens drei verschiedenen Zwischenverbindungen aus Katalysator und Substrat verlangen.

Die Betrachtung der kinetischen Kurven und ihres Zusammenhanges mit den Leitfähigkeitskurven (Diagramm 3 und 6) lehrt uns auch, dass das beständigere Zwischenprodukt mit $K = 1 \cdot 10^{13}$, welches die Bedingungen für die Bildung und den Zerfall anderer aktiveren Zwischenprodukte reguliert, selbst katalytisch weniger aktiv ist.

Diese für die Existenz und das Funktionieren anderer Zwischenprodukte massgebende Rolle unseres Produktes M_3 und seine grosse Affinitätskonstante macht es zweckmässig, den ersten Teil der Geschwindigkeitskurven (vor dem Geschwindigkeitsminimum) und den zweiten (nach dem Minimum), jeden für sich zu betrachten.

Während im zweiten Teil die komplizierte und starke Veränderlichkeit mit der Zeit und mit der Konzentration des Substrates, sowohl der Geschwindigkeits- wie der Leitfähigkeitswerte, offenbar mit der allmählichen Dissoziation des beständigeren Produktes M_3 im engsten Zusammenhang steht, bleibt auf der ganzen Strecke der Kurve vor dem Geschwindigkeitsminimum das Zwischenprodukt M_3 praktisch undissoziiert.

Wir wollen nun den ersten Teil näher betrachten, für welchen also charakteristisch sind: die grösseren Konzentrationen des H_2O_2 (von beliebig hoher Anfangskonzentration bis etwa $0.06 M$), der grösste Teil des Katalysators in Form von $M_3 - KH_5Cr_4O_{18}$, dessen Konzentration in diesem ganzen Intervall praktisch konstant ist, die kleinste und praktisch konstante Konzentration der Cr_2O_7 - und H -Ionen in ungebundenem Zustande.

Je nach dem Anfangsverhältnis Säure und Bichromat wird sich auch im ersten Teil der Katalyse das gegenseitige Verhältnis zwischen freien Cr_2O_7 -Ionen, H -Ionen und M_3 -Komplexionen in gewissen Grenzen (Gleichung 20, S. 158) ändern, aber im grossen und ganzen kann die Reaktionslösung in diesem Gebiet als neutrale Bichromatlösung betrachtet werden.

Daraus folgt, dass auch in saueren Lösungen die Katalyse im ersten Teil durch dieselben aktiven Zwischenprodukte bewirkt wird, wie in neutralen Bichromatlösungen (S. 138). Der Unterschied in der Kinetik ist darauf zurückzuführen, dass in saueren Lösungen ausser dem für die neutralen Lösungen charakteristischen Zwischenprodukt noch andere und in erster Linie das beständigere M_3 fungieren, welche die für die monomolekulare Reaktion charakteristische gerade Linie

der Geschwindigkeit in solche verwandeln, welche mehr oder weniger gerade bleibend allmählich (je nach der H -Ionenkonzentration) ihre Neigung gegen die Abszissenachse verkleinern, ohne durch den Nullpunkt der Koordinaten durchzugehen (Diagramm 1).

Wir werden sehen, dass dieser geradlinige Teil unserer komplizierten Geschwindigkeitskurven durch die Annahme der genannten zwei Zwischenprodukte — des M_1 , welches in neutraler Bichromatlösung die monomolekulare Reaktion bedingt, und des M_3 — das beständigere — sich genügend genau wiedergeben lässt.

Besonderes Interesse bietet dabei der Umstand, dass wir von diesen zwei Zwischenprodukten M_1 und M_3 schon ganz bestimmte experimentelle Angaben besitzen und zwar wissen wir von dem Zwischenprodukt M_3 seine Affinitätskonstante $K_3 = 1 \cdot 10^{13}$ (Tabelle 7) und dass es eine sehr kleine kinetische Konstante besitzt, während wir von dem anderen M_1 nach früheren Versuchen von Spitalsky¹⁾ wissen, dass es eine sehr kleine Affinitätskonstante (monomolekularer Verlauf der Katalyse) und die kinetische Konstante k_1 hat, $k_1 = \frac{K}{0.4343}$, deren Wert in verdünnteren Lösungen gleich 32 beträgt.

Ob sich in diesem Teile auch noch das dritte Zwischenprodukt gleichzeitig betätigt, oder ob dieses erst im zweiten Teil der Geschwindigkeitskurve mit der Dissoziation des beständigeren Produktes M_3 wirksam wird, soll uns weiter unten die genauere Analyse der tatsächlichen Verhältnisse zeigen.

Sind C_{M_1} und C_{M_3} die Konzentrationen und k_1 und k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der unumkehrbaren Zersetzung dieser zwei Zwischenprodukte M_1 und M_3 , so wird also die Reaktionsgeschwindigkeit in dem ersten Teile der Katalyse

$$v' = k_1 C_{M_1} + k_3 C_{M_3} \quad (26)$$

sein.

Wir nehmen für M_1 an:



$$d. h. \quad C_{M_1} = K_1 \cdot C_{Cr_2O_7'} \cdot C_{H_2O_2}, \quad (28)$$

(wo K_1 sehr klein ist).

Dann ist die partielle Geschwindigkeit V_1 :

$$V_1 = k_1 \cdot C_{Cr_2O_7'} \cdot C_{H_2O_2}, \quad (29)$$

wo also k_1 gleich 32 ist.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 189 (1907).

In saueren Lösungen in Gegenwart von dem Produkt M_3 wird V_1 gleich:

$$V_1 = k_1(C_{0Cr_2O_7} - 2C_{M_3})C_{H_2O_2} \quad (30)$$

und die Gesamtgeschwindigkeit V' gleich:

$$V' = V_1 + V_3 = k_1(C_{0Cr_2O_7} - 2C_{M_3})C_{H_2O_2} + k_3C_{M_3} \quad (31)$$

Indem, wie wir gesehen haben, C_{M_3} gleich C_{0H} gesetzt werden kann, ist

$$V' = k_1(C_{0Cr_2O_7} - 2C_{0H})C_{H_2O_2} + k_3C_{0H} \quad (32)$$

Diese Gleichung stellt nichts anderes dar, als eine gerade Linie, welche eben nicht durch den Nullpunkt der Koordinaten durchgeht. Dies tut sie nur im Falle, wenn das zweite Glied k_3C_{0H} verschwindend klein wird (in neutralen Lösungen des Bichromats).

Mit dem Steigen des C_{0H} wird die gerade Geschwindigkeitslinie ihren Neigungswinkel gegen die Abszissenachse immer kleiner werden lassen, als ob sie sich um ihre eigene Achse drehte und der Ordinatenabschnitt k_3C_{0H} zwischen Nullpunkt und Schnittpunkt der Ordinatenachse mit der weitergeführten Geschwindigkeitskurve wird immer grösser werden, bis bei einem gegebenen Wert von C_{0H} gleich

$$2C_{0H} = C_{Cr_2O_7}$$

das erste Glied verschwindet und die Geschwindigkeitskurve einer Reaktion nullter Ordnung entsprechend zu einer der Abszissenachse parallelen Horizontalen wird.

Alle diese Beziehungen entsprechen in der Tat vollständig den von Spitalsky erhaltenen experimentellen Resultaten, wie dies schon der erste Blick auf das Diagramm 1 zeigt.

Es geben uns aber die experimentellen Resultate die Möglichkeit, nicht nur uns noch genauer in der Richtigkeit der gemachten Annahme und der aufgestellten Gleichung überzeugen, sondern auch die Werte der partiellen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3 zu berechnen.

Am einfachsten machen wir dies graphisch, indem wir den geradlinigen Teil einer jeden beliebigen Geschwindigkeitskurve in saurerer Lösung bis zum Schnittpunkt derselben mit der Ordinate fortsetzen und den Ordinatenabschnitt $p = k_3C_{0H}$ ablesen. Aus dem abgelesenen Wert durch seine Division durch den jedesmal bekannten Wert von C_{0H} bekommen wir gleich die gesuchte Grösse von k_3 .

Bestimmen wir andererseits die Tangente von dem Neigungswinkel desselben geradlinigen Teiles der Geschwindigkeitskurve zu der Abszissenachse, indem wir setzen:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{V' - V_3}{C_{H_2O_2}} = k_1(C_{Cr_2O_7} - 2C_{O_H}), \quad (33)$$

so bekommen wir den Wert

$$k_1 = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{C_{Cr_2O_7} - 2C_{O_H}} = \frac{V' - V_3}{(C_{0Cr_2O_7} - 2C_{0H})C_{H_2O_2}}. \quad (34)$$

In der Tabelle 8 sind nun auf solche Weise mit Hilfe von fünf Versuchen (Tabelle 6, Serie II) die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3 berechnet.

Tabelle 8. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3 der Zwischenprodukte M_1 und M_3 aus den geradlinigen Teilen der Geschwindigkeitskurven.

$C_{0Cr_2O_7}$	C_{0H}	$V_3 = k_3 C_{0H}$ graphisch abgelesen	k_3	k_1	Mittelwert
0.00170	0.00042	22—23 · 10 ⁻⁴	5.2—5.5 Mittelwert 5.4	45 45 44 40 40	} 43
0.00163	0.00046	27—28 · 10 ⁻⁴	5.9—6.1 Mittelwert 6.0	45 41	
0.00148	0.00058	33—34 · 10 ⁻⁴	5.7—5.9 Mittelwert 5.8	41 41 43	} 42
0.00138	0.00060	28—31 · 10 ⁻⁴	4.8—5.2 Mittelwert 5.0	43 40 35 35 37	
0.00134	0.00063	36 · 10 ⁻⁴	5.7	—	—
Mittelwert 5.6					42

Wie wir sehen, erweisen sich die Werte der beiden Konstanten in verschiedenen unabhängigen Versuchen ziemlich gut konstant, und der Wert von $k_1 = 42$ steht auffallend demjenigen aus Spitalskys Versuchen — 32 — nahe, nur ist er etwas grösser, was aber, wie wir gleich sehen werden, seine natürliche Erklärung hat (S. 167).

Durch die Überlagerung der zwei partiellen Geschwindigkeiten V_1 und V_3 ($k_1 = 42$ und $k_3 = 5.6$) wird das oben geschilderte Bild (Diagramm 1) der Verschiebung der geradlinigen Teile der Geschwindigkeitskurven bedingt und durch das von der Säurekonzentration ab-

hängende Überwiegen der einen $-V_1$ oder der anderen Geschwindigkeit $-V_3$ werden die früher beschriebenen Beziehungen zwischen den der $C_{H_2O_2} = 0.1$ entsprechenden Geschwindigkeitswerten und H -Ionenabnahme (Leitfähigkeitswerten) bei der Variation der Bichromat- und der Säurekonzentration verursacht (Diagramm 8, 9 und 10).

Wir können jetzt diesen Beziehungen näher treten, und wir werden sehen, dass sie mit der aufgestellten Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit und den aus Geschwindigkeitskurven berechneten Konstantenwerten in vollem Einklang stehen.

Es wird die Geschwindigkeitsgleichung für $C_{H_2O_2} = 0.1$ lauten:

$$V'_{0.1} = 4.2 C_{0Cr_2O_7} - 2.8 C_{0H} \quad (35)$$

und nach Gleichung (21)

$$C_{M_3} = \frac{10^{11}(C_{0Cr_2O_7} - 2 C_{0H})^2(C_{0K} - C_{0H})}{1 + 10^{11}(C_{0Cr_2O_7} - 2 C_{0H})^2(C_{0K} - C_{0H})} \cdot C_{0H} \quad (36)$$

Betrachten wir nun die erste Versuchsserie (Tabelle 6, I und Diagramm 8), d. h. die Variation der Bichromatkonzentration.

Es ist klar, dass dabei die Geschwindigkeit V' beinahe proportional der Bichromatkonzentration steigen wird, weil ja die Änderung des Säuregrades wegen der Hydrolyse nur eine untergeordnete Rolle spielt und die Grösse ΔC_H (Abnahme der Leitfähigkeit) wegen dem zu vernachlässigenden Wert von 1 gegenüber dem zweiten Glied im Nenner der Gleichung konstant und ungefähr gleich C_{0H} bleibt. Das sind ja genau die von uns beobachteten Beziehungen (Diagramm 8).

Auch folgende bemerkenswerte Übereinstimmung beweist die Richtigkeit unserer Annahmen und Berechnungen.

Indem wir auf dem Diagramm 8 die Gerade V bis zu der Abszissenachse verlängern, können wir die Bichromatkonzentration ablesen, welcher (dieselbe Proportionalität vorausgesetzt) die Geschwindigkeit $V = 0$ entsprechen würde, es ist dies ungefähr $C_{0Cr_2O_7} = 0.00027$ bis 0.00031 .

Bei $V_1 = 0$ ist $C_{0H} = C_{0Cr_2O_7} \cdot \frac{4.2}{2.8}$, woraus, die obigen Werte eingesetzt, folgt:

$$C_{0H} = 0.00040 \text{ bis } 0.00049.$$

Wir hatten aber (Tabelle 6, Serie I) ganz unabhängig davon, aus direkten Messungen der Leitfähigkeitsabnahmen Werte von C_{0H} erhalten, die zwischen 0.00040 und 0.00048 sich ändern.

Die zweite Serie derselben Versuchsreihe (Tabelle 6, Serie II) wurde von uns eben zur Berechnung der Werte von k_1 und k_3 benutzt (Tabelle 8).

Hier fällt nur die folgende scheinbare Unstimmigkeit auf. Wir haben gesehen (Tabelle 6), dass bei der Variation der Säure (konstante Bichromatkonzentration) die Geschwindigkeitswerte zuerst ein Ansteigen zeigen und dann regelmässig mit zunehmender Säurekonzentration fallen, während unsere Gleichung (35) wohl das Fallen der $V_{0.1}$ -Werte mit zunehmenden Werten von C_{0H} , aber keine Maximumbildung ausdrückt.

Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass das von uns beobachtete sehr unbedeutende Maximum der Geschwindigkeit am Anfang der Versuchsserie II, d. h. bei kleinen Säurekonzentrationen durch die Säuredissoziation des hier massgebenden Zwischenproduktes M_1 bedingt wird, z. B.



wobei als katalytisch aktives, d. h. eben den Sauerstoff abspaltendes Zwischenprodukt das undissoziierte Komplexion $H_2Cr_2O_6''$ fungiert.

Bezeichnen wir nun die Gesamtkonzentration dieses Zwischenproduktes mit C_{M_0} , und seinen undissoziierten Anteil mit C_M , seine elektrolytische Dissoziationskonstante mit K' , dann ist

$$C_M = \frac{C_{M_0}}{1 + \frac{K'}{C_H}} \quad (37)$$

und

$$V_1 = \frac{K_1}{1 + \frac{K'}{C_H}} \cdot C_{Cr_2O_6''} C_{H_2O_2} \quad (38)$$

Es wird also der Wert $\frac{K_1}{1 + \frac{K'}{C_H}}$ mit zunehmendem C_H . und also

auch die Geschwindigkeit V_1 etwas steigen, aber nur soweit bis der Wert $\frac{K'}{C_H}$ gegenüber 1 klein geworden ist. Nach diesem Moment wird sich dieser Einfluss der Dissoziation von M_1 nicht mehr äussern und die Geschwindigkeit $V_{0.1}$ wird gemäss Gleichung

$$V_{0.1} = 4.2 C_{Cr_2O_6''} - 2.8 C_{0H}$$

immer fallen, wie dies auch der Fall ist.

Dadurch kann übrigens auch der bei unserer Berechnung (Tabelle 8) erwiesene höhere Wert für $k_1 = 42$ (in sauren Lösungen) statt 32 aus Versuchen mit neutralem Bichromat zustande gekommen sein.

Noch eine bemerkenswerte Tatsache steht mit dieser begrenzten H -Ionenempfindlichkeit der katalytischen Wirkung des Bichromats im

Einklang: Die Beobachtung von Spitalsky, dass bei allmählicher Ansäuerung der Bichromatlösung die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds zuerst mit etwas höherer Geschwindigkeitskonstante aber ebenso monomolekular verläuft und erst später bei stärkerer Ansäuerung ihre Reaktionsordnung in der oben geschilderten Weise ändert. Offenbar haben wir in unseren Versuchen, Tabelle 7, die wir für die Berechnung von k_1 benutzt haben, eben die diesem höchsten Wert von $k_1 = 42$ entsprechende Verhältnisse gehabt.

Der Kürze wegen wollen wir auf ausführliche Besprechung der dritten Serie unserer Versuche (Tabelle 6) verzichten, die ebenso gut in unser Schema und die Gleichung V' hineinpasst, aber zu dem schon Gesagten wenig neues beibringen kann.

So sehen wir also, dass alle die experimentell gefundenen ausserordentlich komplizierten Beziehungen der Chromsäurekatalyse in dem ersten Teil der Geschwindigkeitskurven, bis zum Geschwindigkeitsminimum, durch die gleichzeitige Wirkung der zwei Zwischenprodukte, das aktive M_1 ($k_1 = 32$ bis 42) und das beständigere M_3 ($k_3 = 5.6$ $K_3 = 1.10^{13}$), genügend erschöpfend wiedergegeben werden.

Wenn schon hier eventuell das dritte Zwischenprodukt M_2 in irgendwelcher Form koexistiert, kann es keine merkliche Rolle in der Kinetik spielen, solange das beständigere Produkt M_3 den meisten Teil $Cr_2O_7^-$ - und H^+ -Ionen festgebunden hält und es lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$V' = \frac{42}{1 + \frac{K'}{C_H}} [C_{0Cr_2O_7} - 2 C_{0H}] C_{H_2O_2} + 5.6 C_{M_3} \quad (39)$$

oder, wenn $1 + \frac{K'}{C_H} = 1$ und $C_{M_3} = C_{0H}$,

$$V' = 42 [C_{0Cr_2O_7} - 2 C_{0H}] C_{H_2O_2} - 5.6 C_{0H}. \quad (40)$$

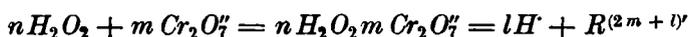
Nun setzt in saueren Lösungen beim Übergang zu dem zweiten Teil der Geschwindigkeitskurven, d. h. bei kleinen immer weiter abnehmenden Werten von $C_{H_2O_2}$ die Dissoziation des beständigeren Zwischenproduktes M_3 ein, die $Cr_2O_7^-$ - und die H^+ -Ionen werden wieder frei (die Leitfähigkeit steigt schnell bis zu ihrem ursprünglichen Wert, Diagramm 3 und 6, Tabelle 2), die Geschwindigkeit der Katalyse zeigt ihrerseits den stärksten Anstieg bis zum Maximum.

Es ist klar, dass diese Verhältnisse nicht mehr durch die Wirkung derselben zwei Zwischenprodukte beherrscht sein können und auch deren rein kinetische Rolle selbst in den Hintergrund tritt. Dagegen ruft das Freilassen der H^+ -Ionen bei kleineren $C_{H_2O_2}$ -Werten die Bildung

neuer höchst aktiver Zwischenprodukte hervor, deren Bildung nicht mehr durch das beständigere M_3 verhindert werden kann. Je kleiner die $C_{H_2O_2}$ wird, desto weiter zerfällt das Produkt M_3 , desto mehr H - und Cr_2O_7 -Ionen werden frei, desto grössere Konzentrationen bilden sich von dem neuen aktiven Zwischenprodukt M_2 trotz abnehmender H_2O_2 -Konzentration bis die Katalysegeschwindigkeit ihr stark ausgeprägtes Maximum bei ganz kleinen Werten von $C_{H_2O_2} = 0.015$ bis 0.040 erreicht, um dann rapid gegen Null abzufallen.

Welche Produkte das sind, lässt sich nur schwer bestimmen. Wir haben eine ganze Reihe von Annahmen ausprobiert und haben es so weit gebracht, dass wir mit Hilfe der angenommenen Zwischenprodukte und den entsprechend abgeleiteten Gesamtgleichungen den Gang der Geschwindigkeitskurven, die Bildung des Maximums und sogar seine Lage bei den oben angegebenen $C_{H_2O_2}$ -Werten wohl rechnerisch in vollständigem Einklang mit der für den ersten Teil der Geschwindigkeitskurven oben angegebenen Gleichung darstellen konnten, nur gelang es uns nicht, die Geschwindigkeitskurven aufzubauen, welche in dem so verwickelten Maximumteile mit den experimentellen vollständig zusammenfielen.

Immerhin sind wir zu einer recht befriedigenden Darstellung der experimentellen Kurven gelangt. Das angenommene Zwischenprodukt M_2 bildet sich nach dem Schema



und unterliegt nach dem Vorbild unseres neutralen Zwischenproduktes M_1 ausser der dem Gleichgewichtszustand in bezug auf Substrat und Katalysator entsprechenden Umwandlung noch einer reversiblen elektrolitischen Abdissoziation von H -Ion.

Indem wir als katalytisch aktiv, d. h. als sauerstoffabspaltend auch hier die undissoziierten Moleküle annehmen, kommen wir schliesslich bei $l = 3$, $m = 1$ und $n = 2$ zu Kurven, welche sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven zeigen, nicht nur in bezug auf die Bildung des Geschwindigkeitsmaximums, sondern auf seine Lage bei 0.015 mol. H_2O_2 , nur fallen die so berechneten Kurven nicht in allen Punkten mit den experimentellen zusammen, wie dies folgendes Beispiel zeigt.

Die Übereinstimmung ist also, wenn auch nicht vollständig, so doch recht befriedigend, und es muss dabei in Betracht gezogen werden, dass die verwendete Geschwindigkeitsgleichung nicht etwa willkürlich aufgebaut wurde, sondern mit genauer Berücksichtigung der beiden aus

$C_{H_2O_2}$	$V_{\text{beob.}}$	$V_{\text{berechnet}}$
0.04	$36 \cdot 10^{-4}$	$39 \cdot 10^{-4}$
0.03	38	39
0.025	52	42
0.020	63	53
0.015	64	67
0.010	50	62
0.005	21	27

$K_2 = 2.5 \cdot 10^{-13}$ $k_2 = 5 \cdot 10^5$

dem flachen Teil der experimentellen Kurven festgestellten Zwischenprodukte M_1 und M_3 mit ihren Konstanten $K_3 = 1 \cdot 10^{13}$, $k_3 = 5.6$ und $k_1 = 42$, von denen wieder die Konstante K_3 auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen (Tabelle 7) bestimmt worden war.

Wir können also sagen, dass, abgesehen von solchen einzelnen Punkten der Geschwindigkeitskurven, welche in der Gegend des scharfen Maximums liegen und deswegen ausserordentlich empfindlich gegen kleinste experimentelle Fehler sind und sich überhaupt nur sehr schwer durch eine noch so komplizierte mathematische Gleichung genau wiedergeben lassen, es uns doch gelang, den kinetischen Verlauf der Chromsäurekatalyse auf Grund der Verfolgung des Vorgangs durch Leitfähigkeitsmessungen mit Hilfe der Theorie der umkehrbar gebildeten Zwischenprodukte synthetisch aufzubauen.

Wie weit wir die Zusammensetzung unserer Zwischenprodukte $M_1 = Cr_2O_2 \cdot H_2O_2$, $M_2 = Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O_2$ und M_3 als endgültig feststehend betrachten können, lässt sich schwer noch Mal auf irgendeinem neuen Wege kontrollieren. Denn wenn wir auch die Zusammensetzung der Produkte M_1 und M_3 nicht etwa willkürlich angenommen haben, so mussten wir das Produkt M_2 ohne andere experimentellen Anhaltspunkte ausschliesslich aus Geschwindigkeitskurven durch Probieren herausfinden. Es ist deswegen nicht ausgeschlossen, dass der komplizierte Verlauf des letzten Teiles unserer Geschwindigkeitskurven, wenn er auch zweifellos durch den umkehrbaren Zerfall des beständigen Produktes M_3 und das Freiwerden der H -Ionen hervorgerufen und geregelt wird, auch noch durch andere aktiven Zwischenprodukte als M_2 bzw. durch anderen Mechanismus ihrer katalytischen Wirkung erklärt werden kann.

In diesem Sinne möchten wir hier noch eine kinetische Gesetzmässigkeit sehr kurz besprechen, die sich auf die rein experimentelle Beziehung zwischen Kinetik und zeitlicher Leitfähigkeitsänderung stützend, schliesslich zu einer summarischen die anderen Zwischenprodukte genau

mitberücksichtigenden kinetischen Gleichung führt, welche unsere experimentellen Geschwindigkeitskurven gerade in ihrem letzten verwickeltesten Teil auffallend getreu wiederzugeben vermag.

Wir haben nämlich gesehen (Diagramm 7), dass sich ein besonders prägnanter Parallelismus zwischen der Kinetik der Chromsäurekatalyse, d. h. der zeitlichen Änderungen der Geschwindigkeitswerte und gleichzeitigen Änderungen der Leitfähigkeit ergibt, wenn wir auf der Ordinatenachse nicht die Werte von Leitfähigkeit selbst φ , sondern eben die Geschwindigkeit ihrer Änderung $\frac{d\varphi}{dt}$ als Funktion der noch verbleibenden H_2O_2 -Konzentration auftragen.

Dieser fast an die einfache Proportionalität grenzende Parallelismus zwischen der summaren Reaktionsgeschwindigkeit V und $\frac{d\varphi}{dt}$ legt die Vermutung nahe, dass eben der Zerfallgeschwindigkeit des beständigeren Zwischenprodukts M_3 proportional eine solche schnelle Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds stattfindet, deren partielle Geschwindigkeit V_2 dann genau proportional dem Quotienten $\frac{d\varphi}{dt}$ ist, d. h. $V_2 = k_2 \frac{d\varphi}{dt}$, und die sich mit den partiellen Geschwindigkeiten V_1 und V_3 , bzw. $V' = V_1 + V_3$ summierend, die von uns beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ergibt:

$$V = 42 (C_{0Cr_2O_7} - 2 C_{M_3}) C_{H_2O_2} + 5.6 C_{M_3} + k_2 \frac{d\varphi}{dt},$$

wo wie früher [Gleichung (21)]

$$C_{M_3} = \frac{10^{13} \cdot C_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_k \cdot C_{H_2O_2}^2}{1 + 10^{13} \cdot C_{Cr_2O_7}^2 \cdot C_k \cdot C_{H_2O_2}^2} C_{0H}.$$

In dem ersten flachen Teil der Geschwindigkeitskurve, wo $\frac{d\varphi}{dt} = 0$, haben wir die frühere experimentell sehr gut bestätigte Gleichung:

$$V' = 42 (C_{0Cr_2O_7} - 2 C_{M_3}) C_{H_2O_2} + 5.6 C_{M_3}.$$

Wir haben nun die Beziehung selbst $V_2 = k_2 \frac{d\varphi}{dt}$ an mehreren unserer Versuche geprüft, indem wir von dem beobachteten Wert der Reaktionsgeschwindigkeit v die nach der Gleichung (40) für dieselbe H_2O_2 -Konzentration berechneten Werte von V' jedesmal abzogen und den Rest V durch den derselben H_2O_2 -Konzentration entsprechenden Wert von $\frac{d\varphi}{dt}$ dividierten.

In der Tabelle 9 ist nun ein Beispiel einer solchen Berechnung von $k_2 = \frac{V_2}{\frac{d\varphi}{dt}}$ aus drei unabhängigen Versuchen angeführt.

Tabelle 9. Proportionalität zwischen partieller Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung V_2 und Geschwindigkeit der zeitlichen Leitfähigkeitsänderung $\frac{d\varphi}{dt}$.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
$C_{O_{Cr_2O_7}}$	0.00530	0.00148	0.00134
C_{HNO_3}	0.00157	0.00314	0.00409
C_{OH}	0.00042	0.00058	0.00063

$C_{H_2O_2}$	$k_2 = \frac{V_2}{\frac{d\varphi}{dt}}$	k_2	k_2
0.067	—	200	—
0.057	—	—	130
0.055	—	124	150
0.060	—	160	170
0.045	—	190	190
0.041	—	—	190
0.040	—	180	190
0.035	—	190	195
0.030	—	170	180
0.025	160	170	180
0.023	—	—	180
0.020	180	160	190
0.015	170	130	200
0.010	13	110	170
0.0065	—	170	—
Mittel =	160	160	180

Also Gesamtmittel $k_2 = 170$.

Die fettgedruckten Werte von k_2 sind die aus unmittelbar abgelesenen Werten $\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{t_2 - t_1} = \frac{d\varphi}{dt}$ berechneten, die übrigen sind durch die Interpolation der Leitfähigkeitskurven, die schräggedruckten sind aus den dem Maximum am nächsten liegenden Werte von $\frac{d\varphi}{dt}$ berechnet.

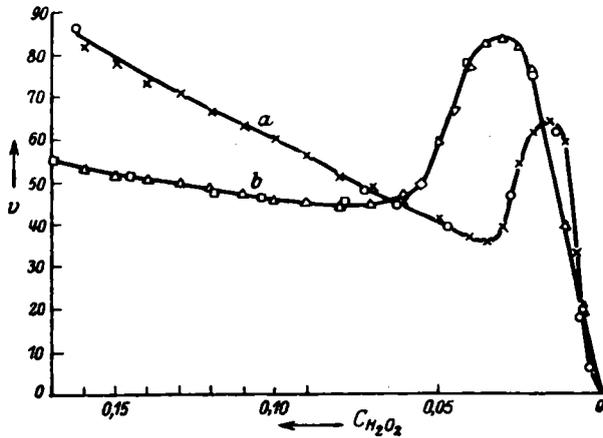
Rechnen wir nun den Mittelwert von $k_2 = \frac{V_2}{\frac{d\varphi}{dt}} = 170$ auf die Geschwindigkeit der H -Ionzunahme um — $\frac{d\varphi}{dt}$

$$\frac{dC_H}{dt} = \frac{0.66 \cdot 10^3}{350} \cdot \frac{d\varphi}{dt} \text{ (S. 134),}$$

so bekommen wir den Mittelwert für $k_2 = 90$ und die summarische kinetische Gleichung lautet:

$$V = 42 (C_{O_{Cr_2O_7}} - 2 C_{M_2}) C_{H_2O_2} + 5.6 C_{M_2} + 90 \frac{dC_H}{dt}$$

In den Tabellen 10 und 11 und auf dem Diagramm 13 sind die mit dieser Gleichung berechneten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit für zwei unabhängige Versuche mit den experimentell gefundenen verglichen.



Diagr. 13. Kurve a entspricht Tabelle 11. Mit \times sind die berechneten und mit \circ die experimentell gefundenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet. Kurve b entspricht Tabelle 12. Mit \triangle sind die berechneten und mit \square die experimentell gefundenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet.

Tabelle 10. Vergleich von theoretisch berechneten und gefundenen Kurven der Chromsäurekatalyse (Versuch II, Serie I, Tabelle 6). $C_{O_{Cr_2O_7}} = 0.00170$, $C_{HNO_3} = 0.00157$, $C_{O_H} = 0.00042$.

$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.	$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.	$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.
0.15	81 · 10 ⁻⁴	78	0.08	52	51	0.025	50	54
0.14	76	74	0.07	49	49	0.020	63	61
0.13	73	71	0.06	44	45	0.015	64	64
0.12	68	67	0.05	40	41	0.010	50	59
0.11	64	63	0.04	36	37	0.007	30	33
0.10	61	60	0.035	35	36	0.005	17	21
0.09	56	56	0.030	38	39	—	—	—

Tabelle 11 (Versuch 12, Serie II, Tabelle 6).
 $C_{O_2} = 0.00143$, $C_{HNO_3} = 0.00314$, $C_{OH} = 0.00058$.

$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.	$C_{H_2O_2}$	V gef.	V ber.
0.16	$53 \cdot 10^{-4}$	53	0.005	58	59
0.15	52	52	0.045	71	67
0.14	50	51	0.040	80	77
0.13	49	50	0.035	83	82
0.12	48	49	0.030	84	83
0.11	47	48	0.025	82	81
0.10	45	46	0.020	73	76
0.09	45	45	0.015	54	63
0.08	44	43	0.010	33	39
0.07	44	45	0.005	21	21
0.06	46	47	—	—	—

Man sieht hier eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen und berechneten Werte.

Es kann dies so gedeutet werden, dass in dem Masse, wie das beständigere Zwischenprodukt M_3 am Ende der Katalyse mit grosser Geschwindigkeit zerfällt und H -Ionen freilässt, sich höchst aktive Zwischenprodukte bilden, die die letzten Reste des Wasserstoffsperoxyds proportional ihrer Entstehungsgeschwindigkeit sehr schnell zersetzen.

Zusammenfassung.

1. Die aus der Theorie der umkehrbaren Bildung und unumkehrbaren Zersetzung der katalytischen Zwischenprodukte folgenden zeitlichen Änderungen in dem Zustand des Katalysators und seiner Hilfsstoffe, z. B. H -Ionen im Laufe der Katalyse, bilden die Basis für die experimentelle Prüfung der Theorie der homogenen Katalyse.

2. Aus der Theorie folgt auch, dass die genannten Änderungen im Zustande des Katalysators bzw. seiner Hilfsstoffe nur bei solchen katalytischen Reaktionen experimentell merkliche Werte annehmen können, wo die Affinitätskonstanten der Zwischenprodukte gross sind, d. h. wo die katalytische Reaktion anomalen kinetischen Verlauf besitzt. Aus diesem Grunde wurde als Untersuchungsobjekt die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Chromsäure ausgewählt.

3. Die Verfolgung der zeitlichen Änderungen in dem Zustand des Katalysators wurde durch Messung der Leitfähigkeit im Verlaufe der Katalyse mit Hilfe eines zu diesem Zwecke gebauten Apparat mit glatten in vertikaler Richtung sich bewegenden Elektroden ausgeführt neben gleichzeitiger kinetischen Verfolgung der Katalyse.

4. Bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure bzw. angesäuerte Bichromatlösungen, welche sich als idealer Katalysator verhalten, wird die Leitfähigkeit durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd in der mit H_2O_2 vorher schon bearbeiteten Katalysatorlösung stark vermindert, zeigt dann im Laufe der Katalyse einen ganz bestimmten Gang und kehrt nach Ablauf der Katalyse zu ihrem ursprünglichen Wert zurück.

5. Diese Leitfähigkeitsänderungen hängen mit den Prozessen der Bildung und des Zerfalls der katalytischen Zwischenprodukte zusammen und sind, wie die Katalyse selbst, von ganz umkehrbarer Natur, so dass jeder gegebenen Konzentration des Substrates (H_2O_2) ein ganz bestimmter Wert der Leitfähigkeit bzw. Leitfähigkeitsabnahme entspricht.

6. Der Gang der Leitfähigkeitsänderungen weist dementsprechend auch vollständigen Parallelismus mit der komplizierten Kinetik in schwach sauren Lösungen auf, was sich besonders deutlich in dem Zusammenfall der Maxima der Katalysegeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit äussert.

7. Aus den Werten der Leitfähigkeitsabnahme kann der Verbrauch von H -Ionen und seine Änderung genügend genau berechnet werden und diese Berechnung zeigt, dass dem flachen Teil der Geschwindigkeitskurven beinahe vollständiger Verbrauch von H -Ionen und dem Geschwindigkeitsmaximum ihre Freigabe entspricht.

8. Ausser den experimentellen Kurven der Leitfähigkeitsabnahme während der Katalyse wurden auch spezielle Kurven aufgenommen, welche den parallelen Gang der Werte einerseits der Reaktionsgeschwindigkeit, andererseits der Leitfähigkeitsabnahme entsprechend einer und derselben Konzentration des Substrates wiedergeben und zwar bei: 1. Variation der Bichromatkonzentration bei konstanter Säurekonzentration, 2. Variation der Säurekonzentration bei konstanter Bichromatkonzentration, 3. Variation sowohl der Bichromat- wie der Säurekonzentration bei konstantem Verhältnis beider.

9. Es hat sich bei Variation der Bichromatkonzentration bei konstanter Säurekonzentration ergeben, dass, während bei einer H_2O_2 -Konzentration von 0.1 mol. die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional der Bichromatkonzentration wächst, die Abnahme der Leitfähigkeit, d. h. die Abnahme der H -Konzentration sich beinahe gar nicht ändert, also keinen Parallelismus mit der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt.

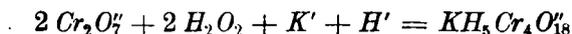
10. Bei Variation der Säurekonzentration und konstanter Bichromatkonzentration sinkt nach einem bestimmten Zuwachs die Reaktions-

geschwindigkeit mit Zunahme der Säurekonzentration, dagegen zeigt die Leitfähigkeitsabnahme einen ununterbrochenen Anstieg, also auch hier kein einfacher Parallelismus zwischen diesen beiden Grössen.

11. Nur bei der dritten Serie unserer Versuchsreihen, wo sowohl Bichromat- und Säurekonzentration in gleichem Verhältnis variiert wurden, hat sich ein Parallelismus im Gang derselben erwiesen.

12. Diese quantitativ festgestellte Unsymmetrie der Funktionen führt zu der plausiblen und wiederum quantitativ geprüften Annahme, dass sich in schwach sauren Lösungen gleichzeitig mehrere Zwischenprodukte bilden und zwar einerseits solche M_1 und M_2 , welche bei ihrer umkehrbaren Bildung keine H -Ionen verbrauchen und relativ kleine Affinitätskonstanten dagegen grosse Zersetzungsgeschwindigkeit (Labilitätskonstanten) besitzen und andererseits ein M_3 , welches umgekehrt H -Ionen mit grosser Affinitätskonstante verbraucht, aber kinetisch weniger aktiv ist, so dass die Gleichungen für Reaktionsgeschwindigkeit $v = k_1 C_{M_1} + k_2 C_{M_2} + k_3 C_{M_3}$ und für H -Ionabnahme $\Delta C_H = a_3 C_{M_3}$ nicht gemeinsame Glieder enthalten.

13. Auf Grund der festgestellten Beziehungen zwischen den Werten von H -Ionenabnahme während der Katalyse und Anfangskonzentrationen von Bichromat und Säure, wurde die wahrscheinlichste chemische Zusammensetzung des beständigeren Zwischenproduktes M_3 ermittelt und die Affinitätskonstante seiner Bildung nach Gleichung:



berechnet, welche für verschiedene unabhängige Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Bichromat und Säure sehr gut übereinstimmende Werte der Affinitätskonstante K — im Mittel $K = 1 \cdot 10^{13}$ — ergeben hat.

Die mit Hilfe dieser Affinitätskonstante theoretisch berechneten Leitfähigkeitskurven fallen praktisch vollständig mit den experimentell gefundenen zusammen.

14. Es wurde die komplizierte Kinetik der Chromsäurekatalyse unter Berücksichtigung der Affinitätskonstante des beständigeren Zwischenproduktes M_3 auf Grund des beobachteten Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeitsänderungen quantitativ mathematisch analysiert und gefunden:

15. Im flachen Teil der Geschwindigkeitskurven, wo das beständigere Zwischenprodukt M_3 bei grösseren Konzentrationen des Wasserstoffsperoxyds praktisch undissoziiert ist, wird die Katalyse praktisch durch zwei Zwischenprodukte gleichzeitig bewirkt, und zwar durch

das beständigere M_3 mit kleiner Geschwindigkeitskonstante und durch dasselbe aktive Zwischenprodukt M_1 , über welches die Katalyse in neutralem Bichromat verläuft. Die quantitative Prüfung eines solchen Ansatzes an mehreren unabhängigen Versuchen hat gut übereinstimmende Werte für die Labilitätskonstanten beider von diesen Zwischenprodukten ergeben und zwar für das beständigere $k_3 = 5.6$ und für das aktive $k_1 = 42$.

16. Dieser letzte Wert zeigt wieder sehr nahe Übereinstimmung mit dem Werte für die Geschwindigkeitskonstante, welchen Spitalsky seinerzeit für die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch neutrale Bichromatlösungen gefunden hat — 32, besonders wenn die Dissoziation dieses aktiven Zwischenproduktes mit berücksichtigt wird.

17. Alle beobachteten Beziehungen betreffend Einfluss der H -Ionen auf die Reaktionsordnung, wie Übergang einer Reaktion erster Ordnung in eine solche mit konstanter Geschwindigkeit finden für sich eine eindeutige quantitative Erklärung und ebenso die Beziehungen, die bei konstanter H_2O_2 -Konzentration und Variation der Bichromat- und Säurekonzentration beobachtet wurden (vgl. 8).

18. Gegen Ende der katalytischen Reaktion, wo bei kleinen H_2O_2 -Konzentrationen das beständigere Zwischenprodukt M_3 allmählich umkehrbar zerfällt und die H -Ionen wieder frei lässt, bilden sich noch weitere sehr aktive Zwischenprodukte, deren schnelle umkehrbare Zersetzung zur Bildung des scharfen Reaktionsmaximums führt. Hier lassen sich die aufzustellenden kinetischen Gleichungen nicht mehr so genau durch die experimentellen Geschwindigkeitskurven quantitativ prüfen und zwar wegen starker und schneller Veränderlichkeit, sowohl der Geschwindigkeits- wie der Leitfähigkeitswerte und ihrer Empfindlichkeit zu den Versuchsfehlern.

Es konnte aber trotzdem unter Berücksichtigung der aus den Messungen im flachen Teil der Geschwindigkeitskurven abgeleiteten Zwischenprodukte M_3 und M_1 und ihrer Affinitäts- bzw. Labilitätskonstanten ein drittes Zwischenprodukt M_2 sehr wahrscheinlich gemacht werden, und es konnten mit ihm die Geschwindigkeitskurven berechnet werden und zum Teil in auffallend guter Übereinstimmung mit den Messungen.