

Jodionenkatalyse des Deuteriumperoxyds

Von

EMIL ABEL

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

O. REDLICH und W. STRICKS

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule
in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

Die Jodionenkatalyse des Deuteriumperoxyds $D_2O_2 = D_2O + \frac{1}{2} O_2$ wurde interferometrisch verfolgt und mit den Ergebnissen an Wasserstoffperoxyd zusammengehalten. Die Geschwindigkeitskonstanten sind für 25° C: $k_{H_2O_2} = 1.57$; $k_{HDO_2} = 1.19$; $k_{D_2O_2} = 1.13$, ferner für 8.34°: 0.419 bzw. 0.319; 0.302 ($\text{min}^{-1} \cdot [\text{Mol}/55.51 \text{ Mol Wasser}]^{-1}$; log nat). Die Aktivierungswärmen sind innerhalb der Meßfehler gleich.

Als Beispiel einer Reaktion mit isotopen Molekeln¹ haben wir die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds² gewählt, eine Reaktion, welche seinerzeit in der Entwicklung der klassischen Kinetik eine nicht unbedeutende Rolle gespielt hat³. Diese Reaktion ist deshalb zum kinetischen Vergleich isotoper Molekeln besonders geeignet, weil ihr Mechanismus durchsichtig und vielfach belegt, die Geschwindigkeitskonstante für gewöhnliches Wasserstoffperoxyd gut bekannt ist, und weil durch die Einführung des schweren Wasserstoffes keine Komplikationen zu erwarten waren.

¹ Die Bezeichnung „isotope Molekeln“ für „Molekeln, die sich dadurch unterscheiden, daß ein oder mehrere Atome durch Isotope ersetzt sind“, scheint uns sprachlich einwandfrei und zweckmäßig zu sein; das gleiche gilt für den Ausdruck „isotope Reaktionen“.

² Vgl. unsere vorläufige Mitteilung, Naturwiss. 22, 1934, S. 525.

³ A. V. HARCOURT und W. ESSON, Phil. Trans. London 157, 1867, S. 117; A. A. NOYES und W. O. SCOTT, Z. physikal. Chem. 18, 1895, S. 118; G. BREDIG, Z. Elektrochem. 9, 1903, S. 114; G. BREDIG und J. H. WALTON, Z. physikal. Chem. 47, 1904, S. 185; E. ABEL, Z. Elektrochem. 14, 1908, S. 598; Z. physikal. Chem. 96, 1920, S. 1 (daselbst ältere Literatur); Monatsh. Chem. 41, 1920, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, 1920, S. 405; Z. physikal. Chem. 136, 1928, S. 161; H. A. LIEBHAFSKY und A. MOHAMMAD, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, S. 3977.

Meßverfahren.

Die Messung wurde mit einem Zeißschen Interferometer ausgeführt. Die Differenz des Brechungsindex zu einer beliebigen Zeit t und nach vollständigem Ablauf der Reaktion kann ohne weiteres als Maß des Umsatzes $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ zur Zeit t angesehen werden. Nach der für unser Instrument schon bei früherer Gelegenheit von Herrn Ing. H. KLINGER in unserem Institute mit Heliumlicht ausgeführten Eichung kann der Brechungsindex in dem von uns verwendeten Bereiche innerhalb der gewünschten Genauigkeit als lineare Funktion der abgelesenen Teilstriche angesehen werden; bisweilen auftretende „Sprünge“, die als Unterbrechung im gleichmäßigen Gang der Messung leicht zu erkennen waren, wurden berücksichtigt. Die bei der Reaktion entstehenden Sauerstoffblasen störten nicht, sofern die Kammer sorgfältigst gereinigt war; Spuren von Staub bewirkten, daß sich große Gasblasen an den Wänden ansetzten, die eine zuverlässige Ablesung unmöglich machten.

Zur Verwendung gelangten Analysenpräparate von Merck. Das destillierte Wasser war in einem Apparat aus Jenaer Glas ein zweites Mal destilliert worden. Das Interferometer befand sich in einem Thermostaten, der auf 25.00°C gehalten wurde. Zwei Messungen wurden bei der Temperatur des Leitungswassers (8.29° bzw. 8.34°) ausgeführt.

Zur Messung wurden 2—12 mg Kaliumjodid auf der Mikrowaage⁴, ferner 0.5—1 g Wasser in eine 10-mm-Glaskammer des Interferometers eingewogen, sodann wurden 40—60 mm³ Wasserstoffperoxyd (30%) aus einer mit Quecksilber geeichten Kapillarpipette zugegeben; nach Durchmischung der Lösung gelangte die Kammer sogleich in das Interferometer, einige Minuten später konnte mit der Ablesung begonnen werden. Die Messung nahm ein bis sechs Stunden in Anspruch.

Nach vollständiger Zersetzung des Wasserstoffperoxyds stieg die Interferometerablesung in der Regel langsam um einige wenige Teilstriche an. Diese Erscheinung konnten wir darauf zurückführen, daß der Sauerstoff, der im Verlaufe der Reaktion in konstant bleibender Übersättigung in der Reaktionsflüssigkeit gelöst bleibt, am Ende der Reaktion langsam entweicht. Gestützt wird

⁴ Herrn Prof. Dr. F. Böck sind wir zu großem Dank verpflichtet, daß er uns eine Mikrowaage freundlichst zur Verfügung stellte.

diese Erklärung einerseits dadurch, daß eine Abschätzung der Änderung des Brechungsindex durch gelösten Sauerstoff das richtige Vorzeichen und die richtige Größenordnung ergibt, andererseits dadurch, daß der Effekt bei der tieferen Temperatur wesentlich geringer war. Offenbar erfolgt die Aufhebung der Übersättigung bei der tieferen Temperatur bedeutend langsamer. Wir haben als Endpunkt die niedrigste Ablesung gewählt.

Kontrollproben zeigten, daß die Selbstzersetzung des Wasserstoffperoxyds ohne Kaliumjodid in der Interferometerkammer die Geschwindigkeitskonstante höchstens um 0.1% fälschen kann; Kaliumjodidlösungen weisen unter den gegebenen Bedingungen überhaupt keine Änderung des Brechungsindex auf.

Das schwere Wasser konzentrierten wir auf dem üblichen elektrolytischen Wege. Die Analyse erfolgte durch Dichtebestimmung mit Hilfe eines Kapillarypyknometers von 30 mm³ Fassungsraum und interferometrisch auf Grund der Angaben von LUTEN⁵ und von CRIST, MURPHY und UREY⁶ sowie der Eichkurve unseres Instrumentes. Die durch Einführung des leichten Wasserstoffperoxyds bedingte Verdünnung wurde durch Rechnung berücksichtigt (1 cm³ H₂O₂ [30%] entspricht 0.957 cm³ H₂O). Daß Wasserstoffperoxyd mit schwerem Wasser rasch austauscht, kann in Anbetracht seines Säurecharakters keinem Zweifel unterliegen. Die Empfindlichkeit der Messung ist im wesentlichen durch die Genauigkeit der Einwage des Kaliumjodids zu etwa 1% bestimmt.

Ergebnisse.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ unter dem katalytischen Einfluß von Jodion in neutraler Lösung ist in üblicher Weise durch

$$k = - \frac{2.303}{[J']} \frac{d \log [\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

gegeben; für $[\text{H}_2\text{O}_2]$ kann, wie erwähnt, die Differenz zwischen der Interferometerablesung zur Zeit t und der Endablesung gesetzt werden. Für $[J']$ wurde der molare Gehalt (Mol

⁵ D. B. LUTEN JUN., Physical Rev. (2) 45, 1934, S. 161.

⁶ R. H. CRIST, G. M. MURPHY und H. C. UREY, J. Chem. Phys. 2, 1934, S. 112.

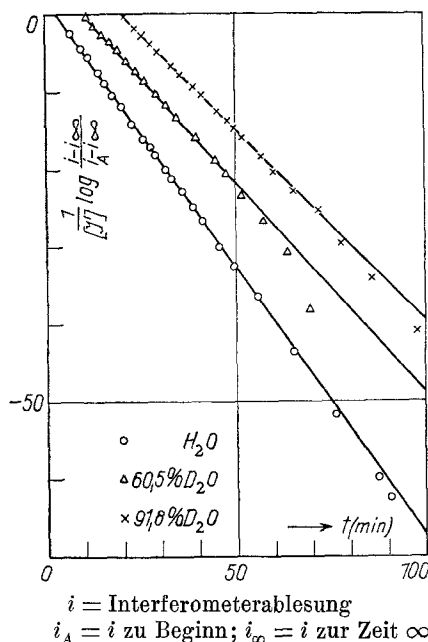


Fig 1. Zersetzung des Wasserstoffperoxyds bei verschiedenen Deuteriumgehalten.

von diesen abgenommen. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 1.

Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Deuteriumgehalten.

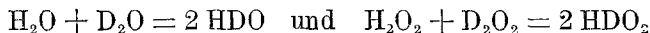
Temperatur Grad C	Gehalt an D ₂ O Mol %	[J] Millimol/55·51 Mol Wasser	k min ⁻¹ ·[Mol/55·51 Mol Wasser] ⁻¹	k (Mittel)
25·00	0·0	23·4	1·53	
		20·2	1·48	
		48·5	1·60	
		28·2	1·51	
		56·7	1·49	
		19·4	1·59	
		32·0	1·63	
		35·8	1·66	
		59·7	1·66	1·57
25·00	60·5	11·8	1·22	
		51·2	1·24	1·23
25·00	91·7	48·4	1·15	
		22·7	1·13	1·14
8·29	0·0	50·0	0·417	
8·34	90·7	76·8	0·305	

auf 55·51 Mol Wasser) eingeführt.

Fig. 1 zeigt einige Beispiele für die Messung bei verschiedenen Deuteriumgehalten. Die Abweichungen der Meßpunkte von den Geraden gegen Ende der Reaktion sind durch die Unsicherheit des Endpunktes bedingt. Eine nachträgliche Korrektur des Endpunktes, durch welche diese Abweichungen leicht hätten zum Verschwinden gebracht werden können, war überflüssig, da sie die Neigung der Geraden nicht merklich geändert hätte. Zur Berechnung der Konstanten wurden Zeichnungen, ähnlich der Fig. 1, in großem Maßstabe angefertigt und die Neigung der Geraden

Diskussion.

Die parabolische Extrapolation der Geschwindigkeitskonstanten bei 25° ergibt $k_{\text{D}_2\text{O}_2} = 1.12_5$ (D_2O_2 in D_2O). Theoretisch besser begründet ist wohl die Aufteilung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten auf die Molekelgattungen H_2O_2 , HDO_2 und D_2O_2 ; eine solche ist an die Voraussetzung geknüpft, daß die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen



gleich sind; das Zutreffen dieser Voraussetzung ist durch den monomolekularen Charakter unserer Messungsergebnisse bestätigt. Wir haben für die Gleichgewichtskonstanten beider Reaktionen den statistischen Wert 4 eingeführt, ferner den Wert 1 für die Gleichgewichtskonstante von $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{D}_2\text{O} = \text{D}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und gelangen so zu $k_{\text{HDO}_2} = 1.19_5$ und $k_{\text{D}_2\text{O}_2} = 1.13$.

Mit

$$E = -2.303 R \frac{d \log \frac{k}{\sqrt{T}}}{d \frac{1}{T}}$$

berechnet sich die Aktivierungswärme für gewöhnliches Wasserstoffperoxyd zu $E = 12.960$ cal, für die Reaktion mit 90.7% Deuterium zu 12.940 cal. Da 1% in k rund 100 cal in E entspricht, liegt die Differenz weit innerhalb der Fehlergrenze. Unter diesen Umständen kann man für 8.34° C inter- bzw. extrapolieren: $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.419$; $k_{\text{HDO}_2} = 0.319$; $k_{\text{D}_2\text{O}_2} = 0.302$.

Die Sachlage ist also die, daß der Geschwindigkeitskoeffizient von D_2O_2 in D_2O merklich verschieden ist von dem Koeffizienten von H_2O_2 in H_2O , daß aber die Aktivierungswärmen gleich sind. Dieses Resultat ist deshalb bemerkenswert, weil die Verschiedenheit der Nullpunktsenergie den Meßfehler wohl merklich übersteigt.

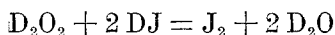
Daß die Geschwindigkeitskonstanten trotz Gleichheit der Aktivierungswärmen verschieden sind, hängt jedenfalls mit der Verschiedenheit der aktiven Bezirke in den beiden Molekeln zusammen (die Verschiedenheit der Massen gibt sehr wenig aus), zumal schon für das leichte Wasserstoffperoxyd das Bestehen solcher Bezirke anzunehmen ist, da sich nach bekanntem Ansatz der Stoßdurchmesser wesentlich zu klein ergibt.

Hinsichtlich der nach anderen Methoden untersuchten Kinetik von H_2O_2 führen wir zum Vergleiche an: E. ABEL³ (1920); $k = 2 \times 0.78 = 1.56$ (25°); LIEBHAFSKY³ $k = 1.38$ (25°, „analytische

Methode“) bzw. 1.42 (25°, „Sauerstoffentwicklungsmethode“); $k = 0.40$ (8.3°, von uns interpoliert).

Es sei darauf hingewiesen, daß die Streuung bei uns ebenso wie bei früheren Beobachtern die Empfindlichkeitsgrenze nicht unmerklich übersteigt; ob hierfür etwa ein katalytischer Einfluß des sich entwickelnden Sauerstoffes auf die Selbstzersetzung verantwortlich zu machen ist, bleibe dahingestellt.

Da die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



auf Grund der bekannten Mechanismen halb so groß ist wie die der Sauerstoffentwicklung durch J' , liefern unsere Ergebnisse gleichzeitig den Koeffizienten dieser Reaktion: 0.56_s (25°).

Unser besonderer Dank gilt der Akademie der Wissenschaften, die uns durch Zuwendung von Mitteln aus dem TREITL-Fonds die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Was die Herstellung des schweren Wassers anbetrifft, sind wir Herrn Direktor Baurat Ing. E. HELLER, ferner Herrn Direktor Ing. R. BERON, den Städtischen Elektrizitätswerken in Wien und der Unterstation Weißgärber dieser Werke für die vielfache Unterstützung bei der Konzentrierung des schweren Wassers zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Ing. H. KLINGER danken wir für seine tatkräftige Hilfe bei der Gewinnung des schweren Wassers.