

Über die Zerfallsgeschwindigkeit von Kaliumpersulfat in wässriger Lösung

Von
Anton Kailan und Ludwig Olbrich

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien
(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1926)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Oxydationsgeschwindigkeit von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch den Luftsauerstoff bei 99 bis 184° waren auch Sauerstoffüberträger und Oxydationsmittel zur Anwendung gekommen und unter diesen letzteren wässrige Lösungen von Kaliumpersulfat. Da aber solche Lösungen sich auch bei Abwesenheit jedes Reduktionsmittels bei der Versuchstemperatur von 99 bis 100° rasch zersetzen, war es wünschenswert, Messungen über diese Zersetzungsgeschwindigkeit bei der erwähnten Temperatur anzustellen.

Bis zu Temperaturen von 90° liegen allerdings diesbezügliche Messungen sowohl von Levi und Migliorini¹ als auch von L. Green und O. Masson² vor und da sowohl die ersteren als auch die letzteren beiden Autoren noch bei niedrigeren Temperaturen Versuche angestellt hatten, so wäre es möglich gewesen, mit Hilfe der so erhaltenen Temperaturkoeffizienten auch für die in Rede stehende Temperatur von 99 bis 100° den angenäherten Wert der Zersetzungsgeschwindigkeit zu extrapolieren.

Da indessen die Zersetzung von Alkalipersulfaten, wie aus den Arbeiten der beiden eben genannten Autorenpaare hervorgeht, einen auffallenden Verlauf zeigt und die dafür gegebene Erklärung von Green und Masson Bedenken erregte, erschien es wünschenswert, eigene Versuche³ bei der gewünschten Temperatur und außerdem noch bei 25° anzustellen, deren Ergebnis nachstehend mitgeteilt wird.

Versuche bei 25°.

Die Messungen bei 25° wurden in der Weise ausgeführt, daß nach den angegebenen Zeiten t (in Stunden) aus den im Thermostaten befindlichen Lösungen Proben herauspipettiert und mit Lauge unter Benützung von Methylorange als Indikator titriert wurden, so daß also der Fortschritt der Zersetzung durch Messung der Zunahme des Säuretiters verfolgt wurde. Dieser Verbrauch an Lauge⁴ für 5 cm³

¹ Gazz. chim. Ital., 36, II, p. 99 (1906).

² Journ. chem. Soc. London, 97, 2083 (1910).

³ Sie wurden von L. Olbrich ausgeführt.

⁴ Die Normalitäten der verwendeten Laugen betragen bei den Versuchen:

Nr. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43	0·0677
Nr. 1, 2, 3, 11, 12, 22, 27, 28, 29	0·0568
Nr. 15	0·1000

Lösung nach Abzug der Summe der für die zugesetzte Katalysatorsäure verbrauchten $c \text{ cm}^3$ und der für das schon zu Versuchsbeginn vorhandene Kaliumhydrosulfat benötigten $d \text{ cm}^3$ ist in den Tabellen mit x bezeichnet, während A , C und D die Grammäquivalente Kaliumpersulfat, Katalysatorsäure¹ und die Mole Kaliumhydrosulfat pro Liter bedeuten und a die Kubikzentimeter obiger Lauge, die zur Neutralisierung jener Säuremenge benötigt worden wären, die durch vollständigen Zerfall der vorhandenen Kaliumpersulfatmenge in $2 \text{ KHSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ hätte entstehen können, gleichfalls berechnet für die herauspipettierten 5 cm^3 Lösung; k ist die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Zeit in Stunden und Brigg'sche Logarithmen berechnete Konstante. Die Mittelwerte der Konstanten, der Persulfat- (Am) und der Hydrosulfatkonzentrationen (Dm) wurden unter Berücksichtigung des Gewichtes p einer jeden Einzelbestimmung gefunden, wobei das p proportional $t^2 (a-x)^2$ ist, unter der hier mit großer Annäherung zutreffenden Voraussetzung, daß die Zeitbestimmung als fehlerfrei und die Titrationsfehler im ganzen Verlauf eines Versuches als gleich groß angenommen werden konnten.²

Die Versuche bei 25° wurden durchwegs mit Zusatz von Schwefelsäure als Katalysator ausgeführt. Ferner war das hier verwendete $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, wie später mitgeteilt werden wird, noch mit etwas K_2SO_4 und KHSO_4 verunreinigt. Mit B sind nun diese schon zu Versuchsbeginn — wo H_2SO_4 zugesetzt war als KHSO_4 , beziehungsweise K' , HSO'_4 und SO_4'' — vorhandenen K_2SO_4 -Äquivalente bezeichnet.

I. $A = \text{zirka } 0.1$, $B = 0.0082$, $D = 0.0004$, $d = 0.03$.

Tabelle 1.

$A = 0.0947$, $a = 8.34$
 $C = 0.1977$, $c = 17.41$

t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
26.8	8.04	593
94	7.49	497
483	4.92	474
983	2.78	485
1439	1.64	481

Mittelwert 484

Tabelle 2.

$A = 0.0942$, $a = 8.29$
 $C = 0.0985$, $c = 8.67$

t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
66.3	8.00	235
479	6.11	277
979	4.17	305
1435	3.05	303
1745	2.51	297

Mittelwert 298

Tabelle 3.

$A = 0.0939$, $a = 8.27$
 $C = 0.0494$, $c = 4.35$

t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
89.0	8.00	161
479	6.87	168
1000	5.46	180
1435	4.30	198
1745	3.87	189

Mittelwert 188

¹ Ohne Rücksicht auf die Reaktion mit dem vorhandenen K_2SO_4 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ unter Bildung von KHSO_4 und KHS_2O_8 .

² A. Kailan, Wiener Akad. Ber., 115, II b, p. 353 (1906).

$A = \text{zirka } 0.2$, $B = 0.0163$, $D = 0.0007$, $d = 0.05$.

Tabelle 4.

$A = 0.1886$, $a = 13.93$		
$C = 0.1022$, $c = 7.55$		
t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
335	11.94	210
983	8.07	241
1175	7.06	251
1319	6.29	262
1485	5.73	260
Mittelwert251		

Tabelle 5.

$A = 0.1888$, $a = 13.95$		
$C = 0.2018$, $c = 14.91$		
t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
337	10.96	302
984	6.15	339
1177	5.16	364
1320	4.81	342
1487	4.05	337
Mittelwert342		

Tabelle 6.

$A = 0.1882$, $a = 13.90$		
$C = 0.2011$, $c = 14.85$		
t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
338	10.96	309
987	6.15	359
1178	5.16	365
1322	4.81	349
1488	4.05	360
Mittelwert354		

Tabelle 7.

$A = 0.1887$, $a = 13.94$		
$C = 0.3064$, $c = 22.63$		
t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
335	10.53	364
983	5.83	385
1175	5.05	375
1319	4.55	369
1485	4.05	361
Mittelwert372		

Tabelle 8.

$A = 0.1882$, $a = 13.90$
 $C = 0.4075$, $c = 30.10$

t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
339	10.08	412
988	5.49	408
1179	4.83	389
1322	4.64	360
1487	3.95	367
Mittelwert381		

Ordnet man die Mittelwerte obiger Versuchsreihen nach steigenden Katalysatorsäurekonzentrationen, so erhält man:

Für $A = 0.1$, $B = 0.0082$

$C - B$	0.0412	0.0903	0.1895
$k \cdot 10^6$	188	298	484
Dm^1	0.0385	0.0349	0.0291

¹ Einschließlich der zu Versuchsbeginn vorhandenen, beziehungsweise bei Zusatz der H_2SO_4 entstandenen Mole $KHSO_4$ ($0.0004 + 0.0082$).

Für $A = 0.2$, $B = 0.0163$

$C-B$	0.0940	0.1929	0.1936	0.2982	0.3993
$k \cdot 10^6$	251	354	342	372	381
Dm^1	0.0639	0.0752	0.0746	0.0757	0.0771

Aus obigen Zusammenstellungen ergibt sich somit, daß bei gleicher Anfangskonzentration des Persulfats mit steigenden Mengen der zugesetzten Schwefelsäure die k -Werte wachsen, jedoch viel langsamer als dieser proportional. Bei gleicher anfänglicher Schwefelsäurekonzentration nehmen die k mit steigender Persulfatkonzentration ab, z. B., wenn letztere von 0.1 auf 0.2 Äquivalente anwächst, von $30 \cdot 10^{-5}$ auf $25 \cdot 10^{-5}$ bei 0.1 norm. und von $48 \cdot 10^{-5}$ auf $35 \cdot 10^{-5}$ bei 0.2 norm. Schwefelsäurekonzentration.

Versuche bei zirka 100°

Die Versuche wurden in siedendem Wasser in einem gewöhnlichen Wasserbade durchgeführt. In vorher geeichten und gedämpften 100 cm^3 -Meßkölbchen wurde möglichst genau die zu der gewünschten Kaliumpersulfatkonzentration notwendige Einwaage gemacht. Das Kaliumpersulfat mußte wegen seiner geringen Löslichkeit (eine 0.4 norm. Lösung war schon sehr schwer darstellbar) feinst gepulvert eingetragen werden. Aus den 100 cm^3 der so erhaltenen Lösung wurden dann für jeden Einzelversuch mittels Pipette 10 cm^3 entnommen und in die zu den Versuchen hergestellten vorher gedämpften Druckeprouvetten gefüllt. Diese letzteren faßten zirka 32 cm^3 und hatten am Rande einen dicken Glaswulst, um sie in der Verschlussapparat festhalten zu können. Um das Glas nicht mit der metallenen Verschlussvorrichtung in direkte Berührung kommen zu lassen, wurde unter dem dicken Glaswulst ein Gummiring gelegt. Die Verschlussvorrichtung bestand aus einer etwa 2.5 cm breiten, 6 cm langen und 3 mm dicken Metallplatte, die in ihrer Mitte eine Bohrung von der Größe des Durchmessers der Druckeprouvetten hatte. Rechts und links von dieser Bohrung befanden sich zwei fixe Schrauben. Die gefüllte, mit einem Gummistopfen gut verschlossene Eprouvette wurde nun in diesen Teil der Verschlussvorrichtung hineingesteckt und dann wurde eine zweite Metallplatte von denselben Dimensionen wie die oben beschriebene, die nur an Stelle der Schrauben Bohrungen hatte, über die Schrauben geschoben. Nun wurden Flügelschrauben aufgeschraubt und so angezogen, daß der Gummistopfen von der daraufdrückenden Metallplatte ganz schwach breitgedrückt wurde. Ein mittleres Loch in der oberen Platte ermöglichte es, durch Durchstecken eines Thermometers durch den Gummistopfen die Temperatur der in der Eprouvette befindlichen Flüssigkeit zu messen. Versuche, die angestellt wurden, um die in diesen Gefäßen zur Erwärmung von 10 cm^3 Flüssigkeit auf 100° notwendige Zeit festzustellen, zeigten Werte, die immerhin um 20 bis 40 Sekunden schwankten, was wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit merkbare Fehler bei den Geschwindigkeitskonstanten hervorgerufen hätte, wenn man bei den Versuchen von der Zeit 0 ab gerechnet hätte. Diese Schwankungen rühren offenbar von der verschiedenen Wandstärke der einzelnen Eprouvetten und auch von deren verschiedenem inneren Durchmesser her. Die Durchführung der Versuche mit diesen Vorrichtungen war entschieden angenehmer als das Arbeiten im zugeschmolzenen Proberöhrchen, da das Öffnen bedeutend weniger Zeit (nur etwa 10 Sekunden) erforderte und auch die Möglichkeit, das Gefäß beim Öffnen zu zerbrechen, ganz wegfiel. Von den gefüllten und verschlossenen Eprouvetten wurden immer drei Stück gleichzeitig zuerst 10 Sekunden in den Dampf ober dem Wasserbade gehalten, um sie beim Eintauchen in das siedende Wasser vor dem Zerspringen zu bewahren und

¹ Einschließlich der zu Versuchsbeginn vorhandenen, beziehungsweise bei Zusatz der H_2SO_4 entstandenen Mole $KHSO_4$ ($0.0004 + 0.0082$).

dann erst wurden sie gleichzeitig in das siedende Wasser soweit hinunter gelassen, daß der Wasserspiegel im Wasserbade etwa 3 cm höher stand als die Flüssigkeitsoberfläche in der Eprouvette. Die Zeit wurde nach einer gewöhnlichen Weckeruhr auf Sekunden genau abgelesen. Nach 5 Minuten wurde die erste Probe gezogen und dieser Zeitpunkt in allen Tabellen mit der Zeit t_1 bezeichnet. Die angegebenen Zeiten und die k -Werte wurden von dieser Bestimmung abgerechnet. Um sofort nach dem Öffnen der Epruvetten die Reaktion zu unterbrechen, wurden die Gefäße mit kaltem, destilliertem Wasser gefüllt, so daß nunmehr die Temperatur der Flüssigkeit etwa 30° betrug, bei welcher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit nur mehr sehr klein ist und daher vernachlässigt werden konnte. Immer wurde aber darauf geachtet, zum Öffnen, Vollfüllen mit destilliertem Wasser und Entleeren möglichst dieselben Zeiten zu brauchen.

Zu den Versuchen Nr. 1 bis 8, 10 bis 12, 16, 17, 19, 21 bis 29 wurde gewöhnliches käufliches Kaliumpersulfat verwendet, das sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert wurde. Die Bestimmung des Kaliumpersulfats wurde sowohl nach der Methode von Le Blanc und Eckart als auch nach der von Tarugi durchgeführt. Jedoch wurden nach der letzteren Methode und ebenso nach der Modifikation dieser Methode von Levi und Migliorini, wenn die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen auch noch so genau eingehalten wurden, immer Werte erhalten, die um mehr als 1% tiefer lagen als jene, die nach der oxydimetrischen Methode bestimmt worden waren und die Resultate zeigten auch untereinander beträchtliche Abweichungen. Das zu den oben angeführten Versuchen verwendete Salz enthielt nach der oxydimetrischen Bestimmung 94.43, 94.32, 94.36, im Mittel also 94.37% Kaliumpersulfat.

Der Gehalt an Kaliumsulfat wurde im Mittel zu 5.265%, der an saurem Kaliumsulfat zu 0.371% gefunden. Die qualitative Untersuchung ergab außer Schwefelsäure, Überschwefelsäure und Kaliumionen keine anderen Bestandteile. Für die Versuche Nr. 9, 13, 14, 15, 18 bis 20, 30 bis 43 wurde das käufliche Salz umkrystallisiert, bis es 99.64% (als Mittelwert von mehreren Bestimmungen) an Kaliumpersulfat erreichte, was durch zweimalige Krystallisation erzielt wurde. Die Versuche mit dem so erhaltenen Salz zeigten, obwohl das katalytisch verzögernd wirkende Kaliumsulfat nunmehr in bedeutend geringeren Mengen zugegen war, in ihren Geschwindigkeitskonstanten keine wesentlichen Abweichungen von den mit dem nicht umkrystallisierten Salz angestellten.

Green und Masson geben an, daß für eine Temperaturerhöhung von 20° sich die Reaktionsgeschwindigkeit verzehnfacht. Dementsprechend würde sich die letztere um zirka 1% vergrößern, wenn die Temperatur um 0.1° steigt. Mit Hilfe dieser Korrektur von 1% pro 0.1° sind in der weiter unten gegebenen Besprechung die k -Werte auf die mittlere Temperatur von 99.44° umgerechnet.

Die Temperaturen des siedenden Wassers, in dem sich die Versuchsgefäße befanden, wurden aus dem Barometerstande berechnet und mit einem vom Thüringischen Staatsprüfamt für Glasgeräte wenige Monate vorher geeichten, in Zehntelgrade geteilten Thermometer überprüft.

I. Kaliumpersulfatlösungen ohne Zusätze.¹

Tabelle 9.

$$A = 0.0499 \quad a = 7.37 \quad a - x_1 = 5.98$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	4.36	1.65
0.167	3.24	1.59
0.250	2.45	1.55
0.333	1.79	1.57
0.417	1.39	1.52

Mittelwert... 1.57

$$Am = 0.0283, Dm = 0.0216$$

Tabelle 10.

$$A = 0.0943 \\ B = 0.0082 \quad a = 13.93 \quad a - x_1 = 11.69 \\ D = 0.0004$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	8.93	1.41
0.167	6.94	1.36
0.267	5.09	1.35
0.367	3.96	1.28
0.467	3.12	1.23

Mittelwert... 1.31

$$Am = 0.0561, Dm = 0.0386$$

Tabelle 11.

$$A = 0.0942 \\ B = 0.0082 \quad a = 16.59 \quad a - x_1 = 13.64 \\ D = 0.0004$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.067	11.25	1.25
0.133	9.07	1.33
0.200	7.61	1.27
0.267	6.07	1.32
0.333	4.97	1.32

Mittelwert... 1.30

$$Am = 0.0581, Dm = 0.0365$$

Tabelle 12.

$$A = 0.0942 \\ B = 0.0082 \quad a = 16.59 \quad a - x_1 = 13.87 \\ D = 0.0004$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.133	9.22	1.33
0.267	6.28	1.29
0.333	5.21	1.28
0.400	4.42	1.24
0.467	3.62	1.25

Mittelwert... 1.27

$$Am = 0.0543, Bm = 0.0485, \\ Dm = 0.0403$$

Tabelle 13.

$$A = 0.0995 \quad a = 14.70 \quad a - x_1 = 12.22$$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	9.40	1.37
0.167	7.30	1.34
0.250	5.80	1.29
0.333	4.66	1.25
0.433	3.52	1.25

Mittelwert... 1.28

$$Am = 0.0598, Dm = 0.0397$$

Bei der folgenden Versuchsreihe (Nr. 14) geschah die Ermittlung der k -Werte auf oxydimetrischem Wege. Ein Unterschied gegenüber den übrigen Versuchsreihen läßt sich nicht erkennen.

¹ Am und Dm bedeuten die Mittelwerte der pro Liter vorhandenen Grammäquivalente, beziehungsweise Mole $K_2S_2O_4$ und $KHSO_4$.

Tabelle 14.

$A = 0.0996$	$a = 14.71$	$a - x_1 = 12.09$
$t - t_1$	$a - x$	h
0.083	9.44	1.29
0.167	7.38	1.28
0.250	5.73	1.30
0.333	4.47	1.30
0.417	3.45	1.31

Mittelwert....1.30

$Am = 0.0590$, $Dm = 0.0406$

Ein in einem nur mit offenem Kapillarrohr verschlossenen Gefäß vorgenommener Versuch hatte nachstehendes Ergebnis:

Tabelle 15.

$A = 0.1000$	$a = 10.00$	$a - x_1 = 8.32$
$t - t_1$	$a - x$	h
0.083	6.44	1.34
0.167	4.77	1.45
0.250	4.00	1.27
0.333	3.38	1.17
0.417	2.68	1.18

Mittelwert....1.25

$Am = 0.0600$, $Dm = 0.0400$

Der hier erhaltene Mittelwert (1.25) stimmt innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler mit dem bei den Versuchen in vollkommen verschlossenen Gefäßen erhaltenen (1.28) überein. Ein Einfluß des durch die Sauerstoffentwicklung im Verlaufe der Reaktion entstehenden Sauerstoffüberdruckes läßt sich also nicht beobachten.

Tabelle 16.

$A = 0.1890$	$a = 27.91$	$a - x_1 = 23.97$
$B = 0.0170$		
$D = 0.0007$		
$t - t_1$	$a - x$	h
0.083	18.98	1.22
0.167	16.07	1.04
0.267	12.79	1.02
0.367	9.69	1.07
0.467	7.69	1.06

Mittelwert....1.06

$Am = 0.1197$, $Dm = 0.0700$

Tabelle 17.

$A = 0.1890$	$a = 27.91$	$a - x_1 = 23.63$
$B = 0.0170$		
$D = 0.0007$		
$t - t_1$	$a - x$	h
0.083	19.08	1.12
0.167	15.40	1.11
0.267	12.42	1.05
0.367	9.62	1.06
0.467	8.09	1.00

Mittelwert....1.05

$Am = 0.1182$, $Dm = 0.0715$

Tabelle 18.

$A = 0.1991$ $a = 29.41$ $a - x_1 = 25.21$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	19.74	1.28
0.167	16.28	1.14
0.250	13.51	1.08
0.333	11.40	1.04
0.433	8.83	1.05

Mittelwert....1.08

$Am = 0.1271$, $Dm = 0.0720$

Tabelle 19.

$A = 0.1890$
 $B = 0.0163$ $a = 27.91$ $a - x_1 = 23.71$
 $D = 0.0007$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	18.24	1.37
0.167	14.78	1.23
0.250	12.01	1.18
0.333	9.90	1.14
0.417	8.33	1.09

Mittelwert....1.16

$Am = 0.1116$, $Dm = 0.0781$

Tabelle 20.

$A = 0.3982$

$a = 58.82$

$a - x_1 = 51.14$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	42.85	0.926
0.167	35.85	0.924
0.250	30.46	0.901
0.333	26.52	0.857
0.417	22.08	0.875

Mittelwert....0.885

$Am = 0.2680$, $Dm = 0.1302$

Ordnet man die Mittelwerte der Versuche 9 bis 20 nach steigenden Anfangskonzentrationen des Kaliumpersulfats, so erhält man:

Versuchsnummer . 9	11	12	10	13 ¹	14
$A \cdot 10^4$ 499	942	942	943	995	996
k 1.57	1.30	1.27	1.31	1.28	1.30
Temperatur 99.44	99.48	99.43	99.49	99.44	99.44°
k red. auf 99.44° 1.57	1.29	1.27	1.30	1.28	1.30
$B \cdot 10^4$ —	82	82	82	—	—
$Dm \cdot 10^4$ 216	365	403	386	397	406
$Am \cdot 10^4$ 283	581	543	561	598	590
Versuchsnummer . 15	16 ¹	17	19 ¹	18 ¹	20
$A \cdot 10^4$ 1000	1890	1890	1890	1991	3982
k 1.25	1.06	1.05	1.16	1.08	0.88 ₅
Temperatur 99.44	99.34	99.29	99.34	99.44	99.44°
k red. auf 99.44° 1.25	1.07	1.07	1.17	1.08	0.88 ₅
$B \cdot 10^4$ —	163	163	163	—	—
$Dm \cdot 10^4$ 400	700	715	781	720	1302
$Am \cdot 10^4$ 600	1197	1182	1116	1271	2680

¹ Die Versuche Nr. 13 und 18, beziehungsweise Nr. 16 und 19 liefen gleichzeitig.

II. Kaliumpersulfatlösungen mit Schwefelsäure als Katalysator.

Tabelle 21.

$A = 0.0945$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.0091$
 $D = 0.0004$

$a-x_1 = 11.68$ $a = 13.96$

$t-t_1$	$a-x$	k
0.133	7.54	1.43
0.267	5.14	1.34
0.333	4.39	1.28
0.400	3.45	1.32
0.467	3.10	1.23

$km \dots 1.31$

Mittelwerte: $Am = 0.0620$, $Dm = 0.0411$

Tabelle 22.

$A = 0.0945$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.0130$
 $D = 0.0004$

$a-x_1 = 13.84$ $a = 16.63$

$t-t_1$	$a-x$	k
0.133	9.42	1.26
0.267	6.40	1.25
0.333	5.54	1.19
0.400	4.46	1.23
0.467	3.51	1.28

$km \dots 1.24$

Mittelwerte: $Am = 0.0536$, $Dm = 0.0495$

Tabelle 23.

$A = 0.0944$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.110$
 $D = 0.0004$

$a-x_1 = 11.76$ $a = 13.94$

$t-t_1$	$a-x$	k
0.133	7.77	1.35
0.267	5.40	1.27
0.333	4.28	1.32
0.400	3.66	1.27
0.467	2.97	1.28

$km \dots 1.29$

Mittelwerte: $Am = 0.0550$, $Dm = 0.0480$

Tabelle 24.

$A = 0.0942$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.0121$
 $D = 0.0004$

$a-x_1 = 11.66$ $a = 13.92$

$t-t_1$	$a-x$	k
0.083	9.01	1.35
0.167	6.85	1.38
0.267	5.26	1.29
0.367	4.05	1.25
0.467	3.03	1.25

$km \dots 1.29$

Mittelwerte: $Am = 0.0560$, $Dm = 0.0468$

Tabelle 25.

$A = 0.0945$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.0176$
 $D = 0.0004$

$a-x_1 = 11.64$ $a = 13.95$

$t-t_1$	$a-x$	k
0.133	7.75	1.33
0.267	5.36	1.26
0.333	4.50	1.24
0.400	3.63	1.26
0.467	2.95	1.28

$km = 1.27$

Mittelwerte: $Am = 0.0547$, $Dm = 0.0484$

Tabelle 26.

$A = 0.0946$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.0176$
 $D = 0.0004$

$a-x_1 = 11.46$ $a = 13.97$

$t-t_1$	$a-x$	k
0.083	8.78	1.39
0.167	6.78	1.37
0.267	5.12	1.31
0.367	3.85	1.29
0.467	3.02	1.24

$km = 1.30$

Mittelwerte: $Am = 0.0546$, $Dm = 0.0486$

Tabelle 27.

$A = 0.0942$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.0256$
 $D = 0.0004$

$a - x_1 = 13.97$ $a = 16.59$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.067	11.14	1.47
0.133	8.97	1.45
0.200	7.44	1.37
0.267	6.15	1.33
0.333	4.90	1.37

$km = 1.38$

Mittelwerte: $Am = 0.0590$, $Dm = 0.0438$

Tabelle 28.

$A = 0.0941$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.0504$
 $D = 0.0004$

$a - x_1 = 13.49$ $a = 16.56$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.067	10.75	1.47
0.133	8.30	1.59
0.200	6.53	1.58
0.267	5.14	1.57
0.333	4.15	1.54

$km = 1.56$

Mittelwerte: $Am = 0.0569$, $Dm = 0.0458$

Tabelle 29.

$A = 0.0944$
 $B = 0.0082$
 $C = 0.1026$
 $D = 0.0004$

$a - x_1 = 12.93$ $a = 16.62$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.067	9.69	1.87
0.133	7.11	1.95
0.200	5.29	1.94
0.267	4.07	1.88
0.333	2.94	1.93

$km = 1.91$

Mittelwerte: $Am = 0.0515$, $Dm = 0.0515$

Tabelle 30.

$A = 0.1890$
 $B = 0.0163$
 $C = 0.0264$
 $D = 0.0007$

$a - x_1 = 24.03$ $a = 27.92$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	19.01	1.22
0.167	15.19	1.19
0.267	11.77	1.16
0.367	8.74	1.20
0.467	7.03	1.14

$km = 1.17$

Mittelwerte: $Am = 0.1109$, $Dm = 0.0951$

Ordnet man die Versuche Nr. 21 bis 29, deren $A = 0.0942$ bis 0.0946 und deren $B = 0.0082$ und $D = 0.0004$ beträgt, nach steigenden Anfangskonzentrationen der Schwefelsäure, so erhält man:

Versuchsnummer	21	23	24	22	25
$C \cdot 10^4$	91	110	121	130	176
$(C - B) \cdot 10^4$	9	28	39	48	94
k	1.31	1.29	1.29	1.24	1.27
Temperatur	99.44	99.43	99.43	99.33	99.33°
k red. auf 99.44°	1.31	1.29	1.29	1.25	1.28
$Dm^1 \cdot 10^4$	411	480	468	495	484
$Am \cdot 10^4$	620	550	560	536	547
Versuchsnummer	26	27	28	29	
$C \cdot 10^4$	176	256	504	1026	
$(C - C)$	94	174	422	944	
k	1.30	1.38	1.56	1.91	

¹ Einschließlich des durch Reaktion zwischen H_2SO_4 und K_2SO_4 entstandenen $KHSO_4$.

Temperatur	99·43	99·44	99·44	99·44°
k red. auf 99·44°	1·30	1·38	1·56	1·91
$Dm \cdot 10^4$	486	438	458	515
$Am \cdot 10^4$	546	590	569	515

III. Kaliumpersulfatlösungen mit Zusatz von Kaliumsulfat.

Die Versuchstemperatur war durchwegs 99·44°.

Tabelle 31.

 $A = 0\cdot0995$
 $B = 0\cdot200$ $a - x_1 = 12\cdot49$ $a = 14\cdot70$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	10·07	1·13
0·167	8·28	1·07
0·250	7·12	0·98
0·333	6·09	0·94
0·417	5·29	0·89

 $km = 0\cdot960$ Mittelwerte: $Am = 0\cdot0645$, $Dm = 0\cdot0350$

Tabelle 32.

 $A = 0\cdot0995$
 $B = 0\cdot100$ $a - x_1 = 12\cdot53$ $a = 14\cdot70$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	10·00	1·18
0·167	8·20	1·10
0·250	6·80	1·06
0·333	5·94	0·97
0·417	5·02	0·95

 $km = 1\cdot01$ Mittelwerte: $Am = 0\cdot0650$, $Dm = 0\cdot0345$

Tabelle 33.

 $A = 0\cdot0998$
 $B = 0\cdot0499$ $a - x_1 = 12\cdot54$ $a = 14\cdot74$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	10·06	1·15
0·167	8·25	1·09
0·250	6·66	1·10
0·333	5·42	1·09
0·417	4·71	1·02

 $km = 1\cdot075$ Mittelwerte: $Am = 0\cdot0643$, $Dm = 0\cdot0355$

Tabelle 34.

 $B = 0\cdot0995$
 $C = 0\cdot0250$ $a - x_1 = 12\cdot34$ $a = 14\cdot70$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	9·86	1·17
0·167	7·92	1·16
0·250	6·46	1·12
0·333	5·31	1·10
0·417	4·52	1·05

 $km = 1\cdot10$ Mittelwerte: $Am = 0\cdot0621$, $Dm = 0\cdot0374$

Tabelle 35.

 $A = 0\cdot0995$
 $B = 0\cdot0165$ $a - x_1 = 12\cdot34$ $a = 14\cdot70$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	9·87	1·17
0·167	7·93	1·15
0·250	6·37	1·15
0·333	5·11	1·15
0·417	4·11	1·15

 $km = 1\cdot15$ Mittelwerte: $Am = 0\cdot0614$, $Dm = 0\cdot0381$

Tabelle 36.

 $A = 0\cdot0994$
 $B = 0\cdot0124$ $a - x_1 = 12\cdot29$ $a = 14\cdot69$

$t - t_1$	$a - x$	k
0·083	9·54	1·32
0·167	7·65	1·23
0·250	6·14	1·21
0·333	5·00	1·17
0·417	4·26	1·10

 $km = 1\cdot18$ Mittelwerte: $Am = 0\cdot0610$, $Dm = 0\cdot0384$

¹ Einschließlich des durch Reaktion zwischen H_2SO_4 und K_2SO_4 entstandenen $KHSO_4$.

Ordnet man die Mittelwerte der Versuche Nr. 31 bis 36 nach steigenden Konzentrationen des Kaliumsulfats, so erhält man:

Versuchsnummer.....	36	35	34	33	32	31
$B \cdot 10^4$	124	165	250	499	1000	2000
k	1.18	1.15	1.10	1.07 ₅	1.01	0.96

IV. Versuche unter Zusatz von Kaliumsulfat und Schwefelsäure.
Die Versuchstemperatur war durchwegs 99.44°.

Tabelle 37.

$A = 0.0997$
 $B = 0.1001$ $a - x_1 = 12.93$ $a = 14.73$
 $C = 0.0981$

$t - t_1$	$a - x$	k
1.083	10.62	1.03
0.167	8.65	1.05
0.250	7.05	1.05
0.333	5.95	1.01
0.417	4.73	1.05

$km = 1.04$

Mittelwerte: $Am = 0.0658$, $Dm^1 = 0.1320$

Tabelle 38.

$A = 0.0995$
 $B = 0.1000$ $a - x_1 = 13.18$ $a = 14.70$
 $C = 0.0967$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	10.71	1.09
0.167	8.65	1.10
0.250	7.10	1.07
0.333	5.97	1.03
0.417	4.58	1.10

$km = 1.07$

Mittelwerte: $Am = 0.0667$, $Dm^1 = 0.1295$

Tabelle 39.

$A = 0.0996$
 $B = 0.1000$ $a - x_1 = 13.21$ $a = 14.72$
 $C = 0.0496$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	10.98	0.967
0.167	9.24	0.929
0.250	7.96	0.880
0.333	6.51	0.923
0.417	5.72	0.872

$km = 0.900$

Mittelwerte: $Am = 0.0690$, $Dm^1 = 0.0802$

Tabelle 40.

$A = 0.0996$
 $B = 0.1001$ $a - x_1 = 13.07$ $a = 14.72$
 $C = 0.0248$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	10.87	0.965
0.167	8.88	1.005
0.250	7.41	0.986
0.333	6.19	0.975
0.417	5.16	0.968

$km = 0.980$

Mittelwerte: $Am = 0.0673$, $Dm^1 = 0.0571$

Tabelle 41.

$A = 0.0499$
 $B = 0.0500$
 $C = 0.0969$

$a - x_1 = 6.06$

$a = 7.37$

$t - t_1$	$a - x$	k
0.083	4.54	1.51
0.167	3.35	1.54
0.250	2.56	1.50
0.333	1.96	1.47
0.417	1.42	1.51

$km = 1.50$

Mittelwerte: $Am = 0.0290$, $Dm^1 = 0.0709$

¹ Einschließlich des aus B und C gebildeten $KHSO_4$.

Ordnet man die Mittelwerte der Versuche mit $A=0.1$ und $B=0.1$ nach steigenden Anfangskonzentrationen der Schwefelsäure, so erhält man:

Versuchsnummer....	40	39	38	37
$C \cdot 10^4$	248	496	967	981
k	0.98	0.90	1.07	1.04

V. Versuch mit Zusatz von Salpetersäure.

Versuchstemperatur 99.4° .

Tabelle 42.

$A=0.0998$	$a-x_1=10.82$	$a=14.74$
$C=0.0479$		
$t-t_1$	$a-x$	k
0.083	7.21	2.12
0.167	4.39	2.35
0.25	2.76	2.37
0.333	1.75	2.37
0.417	1.13	2.35
		$km=2.32$

Mittelwerte: $Am=0.0489$, $Dm=0.0509$

VI. Versuch mit Zusatz von Phosphorsäure.

Versuchstemperatur 99.4° .

Tabelle 43.

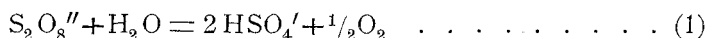
$A=0.0995$	$a-x_1=12.53$	$a=14.70$
$C=0.0498$ (Mole)		
$t-t_1$	$a-x$	k
0.083	9.52	1.44
0.167	7.30	1.41
0.25	5.65	1.38
0.333	4.21	1.42
0.417	3.28	1.40
		$km=1.41$

Mittelwerte: $Am=0.0606$, $Dm=0.0389$

Übersichtstabelle.

	H_2SO_4	HNO_3	H_3PO_4
C	0.0508	0.0479	0.0498
k	1.56	2.32	1.41

Die Zersetzung von Persulfaten einwertiger Metalle in verdünnten wässrigen Lösungen erfolgt nach Green und Masson im Sinne der Gleichung



Wie Tarugi, Levi und Migliorini und Green und Masson zeigen konnten und die hier mitgeteilten Versuche bestätigen, bleiben die monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten im ganzen Reaktionsverlauf annähernd konstant. Da nun andererseits durch Zusatz von starken Säuren, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure, die Zerfallsgeschwindigkeit bedeutend gesteigert werden kann, wurde von den genannten Autoren der naheliegende Schluß gezogen, daß diese Reaktion ebenso wie so viele andere mit Wasseraufnahme oder Wasserabgabe verbundene Reaktionen durch Wasserstoffionen katalytisch beschleunigt wird und darauf gänzlich oder fast gänzlich die Vergrößerung der Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusatze starker Säuren zurückzuführen sei. Im Widerspruche mit dieser Annahme steht indessen das erwähnte Konstantbleiben der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten. Denn da naturgemäß in den verdünnten Lösungen, die hier untersucht wurden, die im Sinne der Gleichung (1) entstandenen HSO_4' weitgehend in SO_4'' und H' zerfallen sein müssen, entstehen somit Wasserstoffionen und es müßten daher die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten fortwährend ansteigen, während sie doch, wie eben erwähnt, konstant bleiben, ja wie die hier mitgeteilten Versuche zeigen, sogar in einigen Fällen einen absteigenden Gang aufweisen. Um diesen Widerspruch zu beseitigen, nehmen Green und Masson an, daß, außer wo die Bedingungen gestört werden durch Ausfallen eines schwer löslichen Salzes, wie bei der Zersetzung von BaS_2O_8 durch Ausfallen von BaSO_4 , oder durch Entstehen eines wenig dissoziierten Salzes, wie bei der Zersetzung von MgS_2O_8 durch Bildung von wenig dissoziiertem MgSO_4 , die entstandenen negativen Ionen nur HSO_4' nicht SO_4'' sind, so daß im Reaktionsverlaufe keine merkliche Zunahme der Konzentration der Wasserstoffionen, der »wahren Beschleuniger«, eintritt. Diese Annahme, wonach in einer etwa $m/10$ -Lösung die HSO_4' praktisch noch nicht merklich in SO_4'' und H' zerfallen sein sollten, ist indessen gänzlich unhaltbar, da ja alle Messungen zeigen, daß in dieser Verdünnung obiger Zerfall sogar ein schon sehr weitgehender ist. Denn unter der Annahme, daß 0·1 molare Lösungen vom Natriumhydrosulfat und Natriumchlorid gleich stark in bezug auf das Natriumion dissoziiert sind, berechnet C. Drucker,¹ daß bei 25° etwa 50% der HSO_4' in SO_4'' und H' zerfallen sind. Einen erheblich geringeren Dissoziationsgrad findet allerdings J. E. Trevor² aus der Inversion von Rohrzucker bei 100°, denn danach ist die Wasserstoffionenkonzentration nur so groß als wäre eine 1/128 molare NaHSO_4 -Lösung nur zu 34%, eine doppelt so konzentrierte nur zu 27% nach der zweiten Stufe dissoziiert und für eine 1/10 molare ließe sich nur eine 15- bis 16%ige Dissoziation nach der zweiten Stufe extrapolieren. Indessen zeigte sich schon, wie erwähnt, bei 25° und nicht bloß bei 100°

¹ Zeitschr. f. Elektroch., 17, 398 (1911).

² Zeitsch. f. phys. Chemie, 10, 342 (1892).

das Fehlen eines ansteigenden Ganges der Koeffizienten mit fortschreitendem Umsatze, obgleich nach der später mitgeteilten Rechnung nach den Dissoziationsgesetzen bei Anwesenheit von 0.094 Äquivalenten Schwefelsäure im Liter (Tab. 4) die Wasserstoffionenkonzentration um etwa 25% steigt, wenn die mittlere Persulfatkonzentration unter Bildung von 0.0334 Molen KHSO_4 von 0.1751 auf 0.1417 Äquivalente fällt.

Bei den hier mitgeteilten Versuchen bei 99.4° ohne Zusatz von Schwefelsäure oder Kaliumsulfat mit ursprünglich 0.1 normaler Persulfatkonzentration (Nr. 10 bis 15) beträgt der Mittelwert der Zerfallskonstanten (reduziert auf 99.44°) aus den jeweilig ersten Bestimmungen 1.31 und bezieht sich auf eine mittlere KHSO_4 -Konzentration von 0.0262 Molen; der Mittelwert sämtlicher Bestimmungen dieser sechs Versuchsreihen beträgt $k = 1.28$ und bezieht sich auf $Dm = 0.0393$. Erhöhung der KHSO_4 -Konzentration um 0.013 Mole im Liter bewirkt also noch keine merkliche Erhöhung der Zerfallskonstanten.

Bei den Versuchen bei 99.4° ohne Katalysatorzusatz sieht man, daß ebenso wie bei den Versuchen bei 25°, wo Schwefelsäure zugesetzt worden war, die monomolekularen Koeffizienten mit steigender Persulfatkonzentration abnehmen, was aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht:

A	0.05	0.1	0.2	0.4
k	1.57	1.28	1.10	0.88 ₅

Dasselbe gilt auch bei Anwesenheit von Schwefelsäure, denn wenn letztere zirka 0.03 normal ist, wird bei $A = 0.1 \dots k = 1.38$, dagegen bei $A = 0.2 \dots k = 1.17$ gefunden.

Die Verminderung beträgt also 15%, während, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich, die gleiche Vergrößerung der Persulfatkonzentration von 0.1 auf 0.2 bei den Versuchen ohne Schwefelsäure bei 99.4° eine Verminderung um 14% bewirkt hatte und bei denen bei 25° für $C = 0.1$ um 16% und für $C = 0.2$ um 28%. Dementsprechend könnte man zunächst erwarten, daß in den gleichen Versuchsreihen mit dem Fortschreiten der Reaktion auch aus diesem Grunde die k -Werte ansteigen würden, was aber, wie bereits erwähnt, nicht beobachtet werden konnte. Ja es zeigen sogar von 35 bei 99.4° ausgeführten Versuchsreihen 6 einen absteigenden Gang und bei 13 ist er zweifelhaft, von den 8 bei 25° angestellten Versuchen ist allerdings nirgends ein ununterbrochenes und nur in zwei Fällen ein durch einen Wert unterbrochenes Absinken der k -Werte vorhanden.

Diesen Einfluß der Anfangskonzentration haben Levi und Migliorini nicht beobachtet, trotzdem sie beim Natriumpersulfat im Gegensatz zum Kaliumpersulfat die Anfangskonzentrationen variierten. Green und Masson heben hervor, daß die k -Werte wenig abhängen von der Anfangskonzentration und der Natur des Metalles. Doch sind wenigstens in den von diesen Autoren mit-

geteilten Versuchen die Anfangskonzentrationen zu wenig verschieden, als daß sich eine Abweichung hätte erkennen lassen.

Wie die p. 458 u. 459 gegebene Zusammenstellung der bei 99.4° mit gleicher, nämlich 0.1 normaler Anfangskonzentration an Kaliumpersulfat, jedoch mit wachsenden Schwefelsäurekonzentrationen ausgeführten Versuche erkennen läßt, sind bis $C=0.0176$ die Konstanten nicht höher als ohne Schwefelsäurezusatz. Erst wenn dieser $1/40$ Äquivalente erreicht, beobachtet man ein mäßiges Ansteigen der k -Werte, jedoch weit langsamer als proportional der Schwefelsäurekonzentration. Sogar der Zuwachs über den im Mittel ohne Schwefelsäurezusatz gefundenen Wert 1.28 steigt noch langsamer als der Überschuß der Schwefelsäure über jene Konzentration (0.0176 Grammäquivalente), bis zu der der Schwefelsäurezusatz scheinbar unwirksam ist. Dies zeigt nachstehende Zusammenstellung:

$C=0.0176$	0.0080	0.0328	0.0850
$k-1.28$	0.10	0.28	0.63
$k-1.28$			
$C-0.0176$	12.5	8.5	7.4

Die Abweichung von der Proportionalität ist hier geringer. Rechnet man aus den Werten für $C=0.0256$ und $C=0.1026$ jene Schwefelsäurekonzentration aus, von der ab die Überschüsse proportional den Überschüssen der k -Werte über 1.28 werden, so erhält man 0.0111 , beziehungsweise wenn man nur den Überschuß der Schwefelsäure über die Kaliumsulfatkonzentration ($B=0.0082$) berücksichtigt, 0.0029 für die scheinbar unwirksame »freie« Schwefelsäurekonzentration ($C-B$). Eine Zusammenstellung ergibt dann:

$C=0.0111$	0.0145	0.0393	0.0915
$k-1.28$	0.10	0.28	0.63
$k-1.28$			
$C-0.0111$	6.9	7.1	6.9

Berechnet man mit 7.0 , dem Mittelwerte der $\frac{k-1.28}{C-0.0111}$, die Zerfallskonstante für $C=0.0176$, so erhält man 1.325 , während 1.28 und 1.30 gefunden wurden. Der berechnete Wert ist also um 3% zu hoch, was noch innerhalb der möglichen Versuchsfehler bleibt.

Wesentlich anders gestaltet sich natürlich das Ergebnis, wenn man nicht die Schwefelsäure — sondern die Wasserstoffionenkonzentration berücksichtigt.

Nimmt man an, daß die Überschwefelsäure nach beiden Stufen gleich stark dissoziiert ist wie die Schwefelsäure und berechnet man den Dissoziationsgrad sowohl der letzteren als auch der sauren Salze nach C. Drucker¹ aus der Leitfähigkeit unter der Annahme,

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie, 17, 398 (1911); die aus den dort angeführten Tabellen intra-, beziehungsweise extrapolierten Dissoziationsgrade wurden um 3%

daß die Ionenbeweglichkeiten von der Verdünnung unabhängig und die sauren Salze in bezug auf das Alkaliion gleichstark dissoziiert sind wie gleichkonzentrierte Alkalichloridlösungen, so erhält man die nachstehenden Zahlen. Dabei ist die gegenseitige Zurückdrängung der Dissoziation durch die gleichionigen Elektrolyte insofern berücksichtigt als für die Berechnung der Dissoziationsgrade jeweils die Summe der Konzentrationen der Elektrolyte mit gemeinsamen Ionen gebildet wurde. So wurde z. B. bei Tab. 2 für die 0·0224 Äquivalente Schwefelsäure, welche nach Überführung der im Mittel vorhandenen 0·0679 Äquivalente $K_2S_2O_8$ in ebenso viele Mole KHS_2O_8 übrig geblieben¹ wären, der Dissoziationsgrad einer $0·0224 + 0·0679 + 0·0349$ ($KHSO_4$) = 0·1252 normalen Schwefelsäure berechnet.

In der nachstehenden Zusammenstellung ist zunächst für die bei 25° ausgeführten Versuche unter H^+ die Zahl der nach dieser Rechnung insgesamt pro Liter vorhandenen Grammionen Wasserstoff angegeben.

Tabellennummer	$A = 0·1$			$A = 0·2$				
	3	2	1	4	6	5	7	8
$H \cdot 10^4$	400	629	1125	709	1222	1223	1761	2280
$\frac{k}{H} \cdot 10^5$	470	474	430	354	290	280	211	167

Wo also die Persulfatkonzentration zu Versuchsbeginn etwa 0·1 normal war, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten wenigstens in erster Annäherung im untersuchten Meßbereich bei 25° der wie oben angegeben berechneten Wasserstoffionenkonzentration proportional. Für die bei 25° mit ursprünglich etwa 0·2 normaler Persulfatkonzentration ausgeführten Versuche trifft diese Proportionalität aber auch nicht einmal annähernd zu, sondern es nehmen durchwegs die Geschwindigkeitskoeffizienten weit langsamer als die Wasserstoffionenkonzentrationen zu.

Für die Konzentrationen die den Mittelwerten der Versuche Nr. 2 und 4 entsprechen, wurden außerdem noch die Wasserstoffionenkonzentrationen unter der Annahme berechnet, daß die klassischen Dissoziationsgesetze genau gelten.

Dabei wurden die ersten Dissoziationskonstanten der Schwefelsäure, der Perschwefelsäure, des sauren und neutralen Kaliumsulfats und Kaliumpersulfats gleich 0·3, die zweiten Dissoziationskonstanten der Säuren gleich 0·03, der Neutralsalze gleich 0·1 gesetzt, also so gewählt, daß man für 0·1 Äquivalent Säure, beziehungsweise Neutralsalz pro Liter die aus dem Leitvermögen unter der Annahme einer von der

verringert, da Drucker sie — aus den Leitfähigkeitsangaben von Noyes und Stewart — mit 340 und 156 statt mit 350 und 160 für das Grenzleitvermögen der H^+ und SO_4^{--} bei 25° berechnet hatte.

¹ Sind, wie vorausgesetzt wurde, H_2SO_4 und $H_2S_2O_8$ gleich stark, so müssen sich natürlich die 0·0224 Äquivalente freier Säure bei der ungefähren Gleichheit der SO_4^{--} und $S_2O_8^{--}$ -Konzentration zu annähernd gleichen Teilen auf die Schwefelsäure und die Überschwefelsäure verteilen, was aber wegen der vorausgesetzten Gleichheit der Dissoziationsgrade für die gesamte H^+ -Konzentration keinen Unterschied macht.

Verdünnung unabhängigen Ionenbeweglichkeit sich ergebenden Werte von 0.06 für die Konzentration der Wasserstoffionen und 0.072 für die der Kaliumionen erhält.

Zu den so gewonnenen zehn Dissoziationsgleichungen kommt noch eine Gleichung wegen der Gleichheit der Summe der positiven und der negativen Ladungen und noch je eine für die Summe der Kaliumgrammatome (r), der SO_4 (s) und der S_2O_8 (p) Grammatomgruppen. Setzt man noch

$$1 + 10K + \frac{[K]^2}{0.03} + \frac{[K][H]}{0.009} + \frac{H}{0.03} + \frac{[H]^2}{0.009} = \beta$$

und

$$10K + \frac{[K]^2}{0.015} + \frac{[H][K]}{0.009} = \gamma,$$

so wird

$$(r - K)\beta - s\gamma = p\gamma \dots\dots\dots (1)$$

und

$$\frac{H + K}{\gamma} = \frac{p + s}{\beta} \dots\dots\dots (2)$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich durch Probieren die H und K ermitteln und, da $\frac{s}{\beta} = \text{SO}_4''$ und $\frac{p}{\beta} = \text{S}_2\text{O}_8''$, auch diese Werte und aus den obigen zehn Dissoziationsgleichungen die übrigen zehn Unbekannten.

Man findet so für den Mittelwert der Tab. 2 $H = 0.0525$, bei Tab. 4 für die Hydrosulfatkonzentration 0.0555 (statt 0.0639 für den Mittelwert dieser Tabelle) $H = 0.0512$, also beträchtlich niedrigere Werte als nach der ersten Berechnung namentlich für Tab. 4, so daß für diese ein etwas kleinerer Wert herauskommt als für Tab. 2. Dies ist darauf zurückzuführen, daß, abgesehen von den verschiedenen den Rechnungen zugrunde gelegten Hydrosulfatkonzentrationen bei Tab. 4 die Gesamtkonzentrationen der Elektrolyte mit gemeinsamen Ionen namentlich bei Tab. 4 schon beträchtlich größer sind als 0.1 normal, so daß man, um die gleichen Werte wie nach der Leitfähigkeit zu erhalten, mit größeren Dissoziationskonstanten hätte rechnen müssen. Obwohl daher die so erhaltene Wasserstoffionenkonzentration bei Tab. 4 im Verhältnis zu der bei Tab. 2 sich zweifellos als zu klein ergibt, ist das Verhältnis $\frac{h}{H}$ bei Tab. 2 doch noch beträchtlich größer als bei Tab. 4, nämlich

573.10⁻⁵ gegen 490.10⁻⁵, was den verzögernden Einfluß der Steigerung der Persulfatkonzentration beweist. Diese wirkt somit nicht bloß durch die bei obiger Rechnung schon berücksichtigte Herabsetzung der Wasserstoffionenkonzentration. Letztere berechnet sich für die erste Bestimmung der Tab. 4 nur zu 0.04045 gegenüber 0.0512 beim Mittelwert, so daß die Zunahme rund 25% beträgt. Allerdings werden gerade bei dieser Versuchsreihe bei den späteren Bestimmungen, wo die mittleren Konzentrationen ungefähr die gleichen waren wie jene,¹ auf die sich der Mittelwert der »Konstanten« bezieht, auch die letzteren um zirka ein Viertel höher, doch ist dies nur ein Zufall, da sich bei den anderen Versuchsreihen mit gleicher Anfangskonzentration des Kaliumpersulfats (Nr. 5 bis 8) diese Erscheinung nicht zeigt.

Berechnet man in gleicher Weise wie es für die Versuche bei 25° geschehen ist auch für die bei 99.4° ohne Zusatz oder mit

¹ Für diese berechnet sich aus obigen Gleichungen $H = 0.00512$ (wie bereits erwähnt) $K = 0.1109$, $\text{HSO}_4' = 0.03398$, $\text{HS}_2\text{O}_8' = 0.02349$, $\text{SO}_4'' = 0.01991$, $\text{S}_2\text{O}_8'' = 0.01376$, $\text{KSO}_4' = 0.02208$, $\text{KS}_2\text{O}_8' = 0.01526$ Grammionen; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.005801$, $\text{KHSO}_4 = 0.01256$, $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.008162$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.00401$, $\text{KHS}_2\text{O}_8 = 0.008684$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.005641$ Grammolekeln pro Liter.

Zusatz von Schwefelsäure und zirka 0.1 normaler Anfangskonzentration des Kaliumpersulfats ausgeführten Versuche die Wasserstoffionenkonzentrationen, so erhält man:

Nummer.....	10 bis 15	21	23	24	22
$H \cdot 10^4$	206	218	263	263	280
$\frac{k}{H}$	62.1	60.1	49.0	49.0	44.6
Nummer	25	26	27	28	29
$H \cdot 10^4$	297	298	313	433	742
$\frac{k}{H}$	43.1	43.6	44.1	36.9	25.7

Viel deutlicher als bei den Versuchen bei 25° mit gleicher (0.1 norm.) Anfangskonzentration des Kaliumpersulfats sieht man also hier, daß die $\frac{k}{H}$ beständig sinken, die Geschwindigkeitskoeffizienten somit viel langsamer als die Wasserstoffionenkonzentrationen ansteigen.

Rechnet man analog wie früher jene Wasserstoffionenkonzentration aus, von der ab die Überschüsse proportional den Überschüssen der k -Werte über 1.28 werden, so erhält man etwa 0.023, beziehungsweise 0.044, wenn man vollständige Dissoziation annimmt.¹

Für reine Kaliumpersulfatlösungen, die zu Versuchsbeginn 0.1 normal waren, wurde im Mittel bei 99.44°, wie erwähnt, für Stunden und Brigg'sche Logarithmen die monomolekulare Konstante 1.28 gefunden oder umgerechnet auf Minuten und natürliche Logarithmen 0.0491, auf 100° extrapoliert also etwa 0.052. Green und Masson finden für 0.25 normale Natriumpersulfatlösungen bei 70, 80, beziehungsweise 90° für Minuten und natürliche Logarithmen 0.0016, 0.0055, beziehungsweise 0.0161, demnach extrapoliert auf 100° etwa 0.047. Die Abweichung ist im richtigen Sinne, denn die eigenen Werte beziehen sich auf bloß 0.1 normale Lösungen und schon bei 0.2 normalen ergaben, wie bereits erwähnt, die eigenen Versuche um 14%, bei 0.4 normalen Lösungen aber um mehr als 30% niedrigere Werte. Es wäre demnach der aus den eigenen Versuchen für ein Viertel normale Lösungen nach der später mitzuteilenden Formel für vollständige Dissoziation berechnete und für 100° extrapolierte Wert 0.0435. Die Abweichung übersteigt nicht die möglichen Beobachtungs- beziehungsweise Extrapolationsfehler, zumal die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpersulfats eine etwas kleinere als die des Natriumpersulfats ist. Denn Levi

¹ Im letzteren Falle läßt sich k für die obigen Versuche durch die Gleichung $k = 1.035 + 5.637 H \cdot v$ darstellen. Man erhält damit in der obigen Reihenfolge: 1.26, 1.27, 1.32, 1.32, 1.34, 1.36, 1.36, 1.38, 1.53, 1.86.

und Migliorini¹ finden in 2 bis 4%igen $= 0.07$ bis 0.17 normalen Lösungen außer den recht unsicheren Zahlen bei 41° bei den übrigen Versuchstemperaturen ($56, 76, 90^\circ$) für das Kaliumsalz durchwegs niedrigere Werte als für das Natriumsalz, nämlich $0.00027; 0.0029$ und 0.020 gegen $0.00030; 0.0032$ und 0.024 für das letztere Salz, demnach ist der Unterschied ungefähr ebenso groß wie zwischen den obigen Werten 0.0435 und 0.047 .

Green und Masson haben zuerst die verzögernde Wirkung eines Zusatzes von Natriumsulfat zu Natriumpersulfat beobachtet. Diese Verzögerung vermögen sie durch ihre Theorie nicht zu erklären und führen sie auf eine Gegenreaktion zurück, in der der gelöste Sauerstoff eine Rolle spielt. Sie finden bei 80° , daß bei zirka ein Achtel molaren Natriumpersulfatlösungen, zu welchen pro Liter $0.06, 0.125, 0.128, 0.255$ Mole Natriumsulfat gegeben wurden, zwar zu Versuchsbeginn der normale Wert $k = 0.0055$ erhalten wird, die monomolekularen Koeffizienten jedoch dann zunächst rasch sinken, und wenn ein Fünftel des vorhandenen Natriumpersulfats zersetzt ist, wieder konstant werden, jedoch bei den wesentlich niedrigeren Werten $0.0035, 0.0025, 0.0025, 0.0020$. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird also desto mehr herabgedrückt, je größer der Natriumsulfatzusatz ist.

Übrigens hat schon Martin Mugdan² beobachtet, daß Zusatz von Kaliumsulfat bei Anwesenheit von 3 bis 4 Molen Schwefelsäure pro Liter den Übergang der Perschwefelsäure in die Sulfomonopersäure verzögert.

Diese Erniedrigung der k -Werte konnte bei den eigenen Versuchen durchaus bestätigt werden. Wenn schon die jeweiligen ersten Werte niedrig waren und die monomolekularen Koeffizienten keinen absteigenden Gang aufwiesen, so beweist das nichts gegen die bei 80° gemachte Beobachtung, daß bei Versuchsbeginn der normale Wert gefunden wird und erst nach 20%igem Umsatz der niedrige. Denn, wie oben erwähnt, ist die Zeit 0 bei sämtlichen bei zirka 100° ausgeführten Versuchen 5 Minuten nach dem Einlegen der Proberöhrchen ins Wasserbad gerechnet, also von einem Zeitpunkt ab, da selbst bei dem am langsamsten laufenden Versuche bereits etwas mehr als ein Fünftel der vorhandenen Persulfatmenge zersetzt war. Bei durchwegs 0.10 norm. Kaliumpersulfatkonzentration findet man gegenüber dem ohne Kaliumsulfatzusatz zu erwartenden Wert von 1.28 mit $0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0.017$ und 0.013 norm.

¹ Green und Masson heben zwar, wie erwähnt, hervor, daß die k -Werte nur wenig abhängen von der Anfangskonzentration und der Natur des Metalles. Immerhin deuten auch ihre Versuche auf eine kleine Abweichung im genannten Sinne. Denn sie finden bei 80° für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 0.250 , beziehungsweise 0.254 normaler Lösung 0.00577 und 0.00533 im Mittel also für eine 0.252 normale $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung 0.00555 , während sie für eine 0.216 normale $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.00545 finden, also trotz kleinerer Konzentration einen etwas kleineren Wert.

² Zeitschr. f. Elektroch., 9, 719 (1903).

Kaliumsulfatkonzentration $k = 0.96, 1.01, 1.075, 1.10, 1.15$ und 1.18 . Die Erniedrigungen betragen somit 25, 21, 16, 14, 10 und 8%, während die erwähnten Messungen von Green und Masson allerdings bei einer $2\frac{1}{2}$ -fachen Natriumpersulfatkonzentration mit 0.25 norm., beziehungsweise 0.125 norm. Natriumsulfatkonzentration Erniedrigungen um 55, beziehungsweise 36% ergeben hatten. Es sind also dort die Sulfatzusätze noch wirksamer als bei den eigenen Versuchen, was entweder auf die niedrigere Temperatur oder die höhere Persulfatkonzentration oder die Anwendung von Natrium- statt Kaliumsalzen zurückzuführen sein muß. Bei den eigenen Versuchen, wo sowohl Schwefelsäure als auch Kaliumsulfat zugesetzt wurden, bewirkt letzteres sowohl eine Erniedrigung gegenüber jenen Versuchen, wo die Schwefelsäurekonzentration die gleiche war, jedoch kein Kaliumsulfat zugesetzt wurde, als auch gegenüber jenen Versuchen, wo keine Schwefelsäure zugesetzt worden war, und zwar selbst dann, wenn die Konzentration des Kaliumsulfats geringer als die der Schwefelsäure war. Man findet nämlich bei 0.10 norm. Kaliumpersulfat und 0.10 norm. Kaliumsulfatkonzentration bei 0.10 norm. Schwefelsäurekonzentration 1.07 und 1.04 statt 1.91 ohne Kaliumsulfat, also um 45% weniger, und statt 1.28 ohne Kaliumsulfat und ohne Schwefelsäure, also um 18% weniger, bei 0.05 norm. Schwefelsäure sogar nur 0.90 statt 1.56, beziehungsweise 1.28, demnach um 42, beziehungsweise 30% weniger. Indessen dürfte der Wert 0.90 wohl zu nieder sein, denn bei 0.025 norm. Schwefelsäure wird der höhere 0.98 gefunden, der um 37, beziehungsweise 23% niedriger ist als der ohne Kaliumsulfat, beziehungsweise ohne Kaliumsulfat und Schwefelsäure erhaltene. Auch wenn nur die Hälfte der vorhandenen Schwefelsäure äquivalenten Menge Kaliumsulfat zugesetzt wird, ist der gefundene k -Wert noch immer geringer als der ohne Schwefelsäure gefundene, wenn hier auch die Abweichung nicht die möglichen Versuchsfehler überschreitet. Denn bei 0.05 norm. Kaliumpersulfat, 0.05 norm. Kaliumsulfat und 0.10 norm. Schwefelsäure erhält man $k = 1.50$ gegenüber 1.57 ohne Kaliumsulfat und Schwefelsäure. 1 Mol Kaliumsulfat würde hier also die katalytische Wirkung von 2 Molen Schwefelsäure kompensieren. Mit 0.10 norm. Schwefelsäure und 0.05 norm. Kaliumpersulfat wurde kein Versuch ausgeführt, doch wäre die betreffende Konstante in erster Annäherung

etwa $\frac{1.57}{1.28} \times 1.91 = 2.34$, so daß die durch 0.05 norm. Kalium-

sulfat bewirkte Erniedrigung etwa 35% betragen dürfte. Da ein Äquivalent Kaliumsulfat und 1 Äquivalent Schwefelsäure 1 Mol Kaliumhydrosulfat geben, so erkennt man, daß auch Kaliumhydrosulfat verzögernd wirkt, und zwar in 0.10 norm. Lösung bei 0.10 norm. Kaliumpersulfat um 18%, während die Erniedrigung bei 0.05 norm. Kaliumhydrosulfat und 0.05 norm. Kaliumsulfat 30%, bei 0.025 norm. Kaliumhydrosulfat und 0.025 norm. Kaliumsulfat allerdings wieder nur 23% beträgt. Bei 0.05 norm. Kaliumpersulfat wird die Wirkung

von 0·05 norm. Schwefelsäure, wie bemerkt, durch 0·05 norm. KHSO_4 überkompensiert, denn es ergibt sich noch eine allerdings geringfügige Verminderung um 40/100. Auffallend ist, daß man mit 0·10 norm. Kaliumsulfat bei Anwesenheit von 0·05-, beziehungsweise 0·025 norm. Schwefelsäure niedrigere Koeffizienten erhält als ohne Schwefelsäure mit der gleichen Kaliumsulfatmenge, nämlich 0·90, beziehungsweise 0·98 gegen 1·01, was erwarten lassen sollte, daß 1 Mol $\equiv$ 1 Äquivalent KHSO_4 stärker verzögernd wirkt als 1 Äquivalent K_2SO_4 . Doch trifft dies nicht zu, denn mit $\frac{n}{10} \text{KHSO}_4$ erhält man im

Mittel $k = 1·055$, mit $\frac{n}{10} \text{K}_2\text{SO}_4$ dagegen, wie eben erwähnt, $k = 1·01$.

Es kann sich also bei dem früheren Falle nur um Versuchsfehler handeln. Eine verzögernde Wirkung muß aber jedenfalls dem KHSO_4 zukommen und da nach der später zu besprechenden Annahme die beschleunigende Wirkung eines H^+ durch die verzögernde eines SO_4^{--} gerade kompensiert wird, so muß wohl auch das K^+ verzögernd wirken.

Merkwürdigerweise bringt NaHSO_4 nach den Versuchen von Green und Masson nicht nur keine Verzögerung, sondern eine geringe Beschleunigung hervor, nämlich eine Erhöhung der k (für Minuten, natürliche Logarithmen und 80°) von 0·0055 auf 0·0060, wenn zu ursprünglich 0·1285 Molen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0·1338 Mole NaHSO_4 pro Liter hinzugefügt werden. Allerdings sehen Green und Masson diesen Unterschied als die möglichen Versuchsfehler nicht übersteigend an und erblicken in diesem Versuchsergebnisse einen Beweis für ihre Annahme, daß NaHSO_4 praktisch keine H^+ liefere.

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wurden auch noch Versuche mit Phosphorsäure und mit Salpetersäure ausgeführt. Die letztere Säure haben schon Green und Masson als Katalysator benützt, nicht aber die erstere. Es ergibt sich nun für 0·1 norm. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit Zusatz von 0·05 norm. HNO_3 $k = 2·32$, mit 0·05-molarer Phosphorsäure $k = 1·41$, während mit 0·05 norm. H_2SO_4 1·56 erhalten worden war. Man sieht also, daß die Säuren desto mehr beschleunigen, je stärker sie sind. Doch nimmt der Zuwachs der Geschwindigkeitskoeffizienten über jenen Wert, der ohne Säurezusatz erhalten worden wäre ($k = 1·28$) viel rascher zu als dem Zuwachs an Wasserstoffionen überhaupt oder — wenigstens bei der Salpetersäure — über die anscheinend unwirksame Konzentration der letzteren entsprechen würde. Denn während bei den Mittelwerten der genannten mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure ausgeführten Versuche die H^+ -Konzentrationen 0·054, 0·043 und 0·032 betragen, also sich wie 1·7:1·3:1 verhalten und die Überschüsse über 0·023 wie 3·5:2·2:1, stehen die Zuwächse der Koeffizienten (1·04, 0·28, 0·13) im Verhältnis 8:2·2:1. Der Zusatz von 0·05 Molen Salpetersäure ist also weit mehr als doppelt so wirksam wie der von 0·05 Äquivalenten Schwefelsäure.

Auch Green und Masson finden (bei 80°) für 0·25 norm. Salpetersäure ungefähr die doppelte Wirkung wie für 0·25 norm. H_2SO_4 .

Aus all dem folgt, daß die Wasserstoffionen unmöglich, wie Green und Masson annehmen, die alleinigen Katalysatoren sein können, vielmehr müssen auch die Metallkationen und manche Säureanionen — nach Green und Masson kommt auch dem Natriumnitrat eine allerdings geringe katalytische Wirkung zu, was hier in bezug auf Kaliumnitrat bestätigt werden konnte — katalytisch wirksam sein.

Green und Masson finden, daß auch der Zerfall der freien Überschwefelsäure nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen vor sich geht. Die »Konstanten« sind von der Anfangskonzentration abhängig, behalten aber in den einzelnen Versuchsreihen ihren Wert bei. Die Autoren schließen daraus, daß die Reaktion nach der Gleichung $\text{S}_2\text{O}_8'' + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HSO}_4' + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (1) vor sich geht und von den Wasserstoffionen, die zu Versuchsbeginn vorhanden sind und deren Konzentration im ganzen Reaktionsverlauf konstant bleibt — da, wie bemerkt, HSO_4' als praktisch nicht dissoziiert angenommen wird — beschleunigt wird. Da-

durch gelangen Green und Masson zu der Differentialgleichung $\frac{dX}{dt} = (k_2 + kA)$

($A-X$) (2), worin A die Persulfatkonzentration in Molen pro Liter bedeutet. Zur Erklärung der beschleunigenden Wirkung der Wasserstoffionen nehmen die Autoren an, daß bei den angewandten Verdünnungen die Hauptmenge der Überschwefelsäure vollständig in $2\text{H}^\cdot$ und $\text{S}_2\text{O}_8''$ ionisiert ist — und nur ein kleiner Teil in $\text{H}^\cdot$ und $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}'$.

Sie fahren dann fort¹: »Ist dieser Anteil klein genug, so kann die gesamte $\text{H}^\cdot$ -Konzentration konstant und gleich $2A$ gesetzt werden, während die von $\text{S}_2\text{O}_8''$ nahe gleich $A-X$ und die von $\text{HS}_2\text{O}_8'$ daher proportional A ($A-X$) ist. Wenn ferner $\text{HS}_2\text{O}_8'$ eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis zu $\text{S}_2\text{O}_8''$ hat, wird es sich trotz seiner kleinen Konzentration bemerkbar machen und die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion wird in Übereinstimmung mit der bereits gegebenen Gleichung (2) die Summe der beiden Geschwindigkeiten $k_2(A-X)$ und $kA(A-X)$ sein.«

Aus den Versuchen bei 80° — Minuten und natürliche Logarithmen — findet man $k_2 = 0\cdot010$ und $k = 0\cdot163$. Da aber die Autoren für die Zersetzung des

Kalium- und des Natriumpersulfats nach der Gleichung $\frac{dX}{dt} = k_1(A-X)$ für $k_1 = 0\cdot0055$

gefunden haben, bemerken sie: »Die Tatsache, daß k_2 fast doppelt so groß als k_1 ist, ist schwer zu erklären, denn sie deutet einen anderen Einfluß der Wasserstoffionen als den durch den Ausdruck $kA(A-X)$ wiedergegebenen an, unabhängig von deren Konzentration.«

Indessen berücksichtigt Gleichung (2) die $\text{H}^\cdot$ -Wirkung nur dann, wenn praktisch nur die Zersetzung der $\text{S}_2\text{O}_8''$ -Ionen in Betracht kommt. Macht sich daneben aber, wie die Autoren ja annehmen, auch die der $\text{HS}_2\text{O}_8'$ -Ionen bemerkbar, so ist Gleichung (2) nur der Ausdruck für die nicht durch $\text{H}^\cdot$ katalysierte Reaktionsgeschwindigkeit. Die Summe der katalysierten und der nicht katalysierten Reaktionsgeschwindigkeiten für die $\text{HS}_2\text{O}_8'$ und die $\text{S}_2\text{O}_8''$ -Ionen wäre

$$\frac{dX}{dt} = (k_2 + k[\text{H}^\cdot])[\text{S}_2\text{O}_8''] + (k_2' + k'[\text{H}^\cdot])[\text{HS}_2\text{O}_8'] \dots \dots \dots (3)$$

Außerdem dürfen für die hier in Betracht kommenden Verdünnungen bei dem vermutlichen Werte der zweiten Dissoziationskonstante (K_2) der Perschwefelsäure die Konzentrationen der $\text{HS}_2\text{O}_8'$ nicht, wie dies bei Green und Masson geschieht, neben jenen der $\text{S}_2\text{O}_8''$ und $\text{H}^\cdot$ vernachlässigt werden, sondern höchstens die der ungespaltenen $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Molekeln.

Für kleinen Umsatz, wo X neben A zu vernachlässigen ist, wird dann, wenn wir $\frac{1}{2}\sqrt{AK_2 + (A + K_2)^2} = n$ setzen, $S_2O_8'' = -\frac{A + K_2}{2} + n$, $HS_2O_8' = \frac{3A + K_2}{2} - n$ und $H \cdot = \frac{A - K_2}{2} + n$.

Den so für $\frac{dX}{dt}$ erhaltenen Ausdruck können wir gleich KA setzen, wobei K die auf gewöhnliche Weise berechnete monomolekulare Konstante (für natürliche Logarithmen) ist, die ja, wie erwähnt, hier unabhängig vom Umsatz ihren Wert beibehält.

Setzt man in diesen Gleichungen $k_2 = 0.0055$ und $K_2 = 0.03$, wie weiter oben angenommen wurde, so erhält man mit den von Green und Masson angegebenen Wertepaaren für A und K nach der Methode der kleinsten Quadrate $k + \frac{k_2'}{0.03} = 0.5037$, und $k' = 0.01477$. Mit dem von Green und Masson gefundenen $k = 0.0815$ wird k_2' , die Zerfallskonstante für die nicht durch $H \cdot$ katalysierte Zersetzung der HS_2O_8' -Ionen $= 0.01267$, also ebenso wie k' , die für die katalysierte, nur ungefähr doppelt so groß wie die entsprechenden Werte für die S_2O_8'' -Ionen. Green und Masson nehmen dagegen, da sie die Konzentration der HS_2O_8' -Ionen sehr klein angenommen hatten, um $S_2O_8'' = A - X$ setzen zu können, eine besonders große Zerfallsgeschwindigkeit für die ersteren Ionen an, da trotz der kleinen HS_2O_8' -Konzentration, deren Zerfall noch einen merklichen Einfluß auf die Gesamtgeschwindigkeit haben sollte. Diese Annahmen führen also zu Widersprüchen mit den Versuchen. Es ist somit diese Formel von Green und Masson nur eine Interpolationsformel, weshalb aus der Ungleichheit von k_1 und k_2 kein Schluß gezogen werden kann.

Berechnet man nach Gleichung (3) für die betreffenden Versuche von Green und Masson die Werte für $K \cdot 10^4$, so erhält man: 518, 314, 314, 261, 214, 170, während 527, 304, 302, 258, 210, 184 gefunden und 518, 304, 302, 250, 205, 168 von Green und Masson berechnet wurden. Die Übereinstimmung ist somit ungefähr ebensogut wie bei den letzteren Autoren.

Bei einem Versuche, wo die Kaliumpersulfatlösung mit Toluol überschichtet war, zeigte sich eine bedeutende Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit, ja eine solche trat auch bei einem anderen Versuche ein, wo die Gummistopfen, mit welchen die Proberöhrchen verschlossen waren, unabsichtlich mit Toluol durchtränkt worden waren. Diese Vergrößerung der Zerfallsgeschwindigkeit des Persulfats dürfte auf eine direkte Reaktion des letzteren mit flüssigem, beziehungsweise dampfförmigem Toluol zurückzuführen sein. Durch Reaktion mit dem bei der Reaktion entstehenden Sauerstoff wäre diese Vergrößerung nicht zu erklären, sonst hätte der Versuch (Nr. 15) in einem nur mit einem Kapillarrohre verschlossenen Gefäße, wo also kein Überdruck von Sauerstoff vorhanden war, höhere Werte für die Zerfallsgeschwindigkeit ergeben müssen als die Versuche in luftdicht verschlossenen Gefäßen, was aber nicht der Fall war.

Mit $K_2 = 1$ würde man — gleichfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate $k + k_2' = 0.1736$, $k' = -0.07808$ erhalten.

Die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der $K^{\bullet}$ und der Differenz der Konzentrationen der $H^{\bullet}$ und der $SO_4^{\bullet}$.

Wie schon mehrfach erwähnt worden ist, kann man unmöglich annehmen, das Kaliumhydrosulfat liefere unter den Versuchsbedingungen praktisch überhaupt keine Wasserstoffionen. Da nun aber die letzteren zweifellos die Zerfallsgeschwindigkeit erhöhen, die monomolekularen Koeffizienten aber in den einzelnen Versuchsreihen konstant bleiben, so ist wohl die einfachste Erklärung für die scheinbare Unwirksamkeit der bei der Reaktion entstandenen $H^{\bullet}$, daß die gleichzeitig und in gleicher Konzentration sich bildenden $SO_4^{\bullet}$ die Wirkung der $H^{\bullet}$ gerade aufheben, also ebenso stark verzögern wie diese beschleunigen. Es käme somit für die Reaktionsgeschwindigkeit nur die Differenz zwischen der $H^{\bullet}$ und der $SO_4^{\bullet}$ -Konzentration in Betracht.

Die hier gefundene Tatsache, daß die monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Anfangskonzentration des Kaliumpersulfats abnehmen, trotzdem aber in den einzelnen Versuchsreihen mit fortschreitendem Umsatz nicht ansteigen, läßt sich derzeit nur durch die Annahme einer verzögernden Wirkung der $K^{\bullet}$ erklären.

Keine Schwierigkeit hätte dagegen die Deutung dieser Erscheinung nach der klassischen Theorie geboten.

Denn wenn für die Zersetzungsgeschwindigkeit hauptsächlich der Zerfall der $S_2O_8^{\bullet}$ — wie dies Green und Masson angenommen haben — oder der $KS_2O_8^{\bullet}$ oder beider, nicht aber der der ungespaltenen $K_2S_2O_8$ Molekeln in Betracht kommt, dann müssen, da die Konzentrationen dieser beiden Ionen nach der klassischen Theorie merklich langsamer als die Gesamtkonzentration zunehmen, die für die letztere berechneten monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Anfangskonzentration des Kaliumpersulfats abnehmen. Dagegen bleibt in den einzelnen Versuchsreihen die Konzentration der $K^{\bullet}$ im ganzen Reaktionsverlauf praktisch konstant, und daher ist dort stets die Konzentration der $S_2O_8^{\bullet}$ und der $KS_2O_8^{\bullet}$ — und natürlich auch die der ungespaltenen $K_2S_2O_8$ -Molekeln — proportional der gesamten noch vorhandenen Kaliumpersulfatkonzentration.

Im folgenden wurden nun die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten als Funktionen der $K^{\bullet}$ - und der Differenz zwischen der $H^{\bullet}$ - und der $SO_4^{\bullet}$ -Konzentration dargestellt. Da sowohl diese Differenz als auch, wie schon erwähnt, die $K^{\bullet}$ -Konzentration in der gleichen Versuchsreihe praktisch konstant bleiben, ist die Bedingung erfüllt, daß die so berechneten Koeffizienten in der gleichen Versuchsreihe den gleichen Wert beibehalten.

Die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Ionenkonzentrationen sind wieder unter der Annahme einer von der Konzentration unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit aus dem Leitvermögen berechnet und die gegenseitige Zurückdrängung der Dissoziation durch gleichionige Elektrolyte wurde in der weiter oben besprochenen Weise berücksichtigt.

Die Konzentration der aus H_2SO_4 , beziehungsweise K_2SO_4 herrührenden SO_4'' wurde nach den Gleichungen

$$\text{SO}_4'' = 0.015 C \sqrt{\frac{10}{C + 2 Dm}},$$

beziehungsweise

$$\text{SO}_4'' = 0.0265 B \sqrt{\frac{10}{B + 2 Dm}}$$

berechnet. Die Faktoren 0.015, beziehungsweise 0.0265 ergeben sich daraus, daß für $Dm = 0$ und C , beziehungsweise $B = 0.1$ mit den weiter oben benützten Dissoziationskonstanten $k_1 = 0.3$ und $k_2 = 0.03$, beziehungsweise 0.1 $\text{SO}_4'' = 0.015$, beziehungsweise 0.0265 gefunden wird.

Man erhält dann:

$$10^4 \cdot k_{25^\circ} = -0.162 + 20.02 K^* + (76.77 - 396.3 K^*) (H^* - \text{SO}_4'') + \\ + (739.7 - 4697 K^*) (H^* - \text{SO}_4'')^2$$

$$k_{99.4^\circ} = 0.8355 + \frac{0.03544}{K^*} + \left(-6.29 + \frac{2.027}{K^*} \right) (H^* - \text{SO}_4'').$$

Nimmt man dagegen vollständige Dissoziation an und bezeichnet die so gefundenen Ionenkonzentrationen mit K^*_v , H^*_v und SO_{4v}'' , so wird:

$$10^4 \cdot k_{25^\circ} = 0.6323 + 2.308 K^*_v + (67.26 - 157.5 K^*_v) (H^*_v - \text{SO}_{4v}'') - \\ - (85.96 + 102.2 K^*_v) (H^*_v - \text{SO}_{4v}'')^2$$

$$k_{99.4^\circ} = 0.930 + \frac{0.03537}{K^*_v} + \left(-6.087 + \frac{1.827}{K^*_v} \right) (H^*_v - \text{SO}_{4v}'').$$

Lehnt man die Annahme einer vollständigen Dissoziation ebenso ab wie die Berechnung des Dissoziationsgrades aus dem Leitvermögen unter der Voraussetzung einer von der Konzentration unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit, so kann man die beiden letzteren Intrapolationsformeln noch immer benützen, denn sie stellen dann einfach die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten als Funktionen der pro Liter vorhandenen Grammatome Kalium und der Differenz der Grammatome Wasserstoff und der SO_4 -Grammatomgruppen dar.

Es gelten, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, mit einer einzigen Ausnahme bei Versuch Nr. 4, k_{25° für $K^* = 0.07$ bis 0.17 und $(H^* - \text{SO}_4'') = 0.01$ bis 0.13, beziehungsweise $K^*_v = 0.1$ bis 0.2 und $(H^*_v - \text{SO}_{4v}'') = 0.02$ bis 0.2, $k_{99.4^\circ}$ für $K^* = 0.07$ bis 0.25 und $(H^* - \text{SO}_4'') = -0.03$ bis +0.033, beziehungsweise $K^*_v = 0.1$ bis 0.4 und $(H^*_v - \text{SO}_{4v}'') = -0.1$ bis +0.05; für $(H^* - \text{SO}_4'')$, beziehungsweise $(H^*_v - \text{SO}_{4v}'')$ = 0 auch noch bis $K = 0.04$, beziehungsweise $K^*_v = 0.05$. Die Formeln sind berechnet für Brigg'sche Logarithmen und Stunden.

Die Prüfung der beiden Formeln für vollständige Dissoziation geschah in analoger Weise wie bei den Versuchen, die der eine von uns über die Veresterung der Benzoesäure in Äthylalkohol angestellt hat.¹ Es kann daher auf die dortigen Ausführungen verwiesen werden. Nur war zu berücksichtigen, daß bei den Versuchen bei 99·4° nicht von $x=0$, $t=0$, sondern $x=x_1$, $t=t_1$ abgerechnet wurde. Daher wird der prozentische Fehler der k

$$\frac{100 \, dk}{k} = \frac{100 \, dx}{2 \cdot 303 (a-x) [\log(a-x_1) - \log(a-x)]}$$

Der Nenner obiger Differentialgleichung hat für $x=0\cdot632 \, a + 0\cdot368 \, x_1$ ein Maximum. Überschreitet der Fehler von k für dieses x nicht die zulässige Grenze, so überschreitet er sie nirgends. Nimmt man als zulässigen Titrationsfehler $0\cdot25 \, \text{cm}^3$ an, setzt also $dx=0\cdot25$, so wird der zulässige prozentische Fehler von k

$$\frac{100 \, dk}{k} = \frac{67\cdot95}{a-x_1}$$

Für die Versuche Nr. 1 bis 8, wo von $x=0$, $t=0$ abgerechnet wurde, ist dagegen

$$\frac{100 \, dk}{k} = \frac{67\cdot95}{a}$$

In der folgenden Zusammenstellung sind nun unter $f\%$ die Fehler der nach den Formeln für vollständige Dissoziation berechneten k in Prozenten der gefundenen und unter v das Verhältnis dieses Fehlers zu dem eben besprochenen zulässigen prozentischen Fehler angegeben.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten kann als eine hinreichende bezeichnet werden. Die größte Abweichung beträgt 7·5%. Unter 41 Versuchsreihen wird wohl der »zulässige Fehler« in 10 Fällen überschritten, davon aber in 6 Fällen um weniger als ein Viertel. Auch ist zu berücksichtigen, daß die bei der Rechnung gemachte Voraussetzung, die Zeiten und sämtliche Konzentrationsangaben seien fehlerfrei und der Mittelwert stelle die betreffende Versuchsreihe fehlerfrei dar, sicher nicht genau zutrifft.

Es können daher die Formeln für vollständige Dissoziation innerhalb der angegebenen Grenzen als Interpolationsformeln benützt werden. Gleiches gilt mit der schon erwähnten Ausnahme bei Versuch Nr. 4 auch für die Formeln für unvollständige Dissoziation.

Für den Versuch Nr. 42, wo Salpetersäure als Katalysator angewendet wurde, berechnet sich nach der Formel für vollständige

¹ Wien, Ak. Ber., 115, IIb, 372 (1906).

Versuchs- Nr.	Temp.	$K \cdot 10^4$	$H \cdot 10^4$	$\text{SO}_4^{''} \cdot 10^4$	k gef.	k ber. nach der Formel für unvollständige Dissoziation	f_0	ν
1	25°	867	1125	585	4.84	4.835	+0.1	0.01
2		881	629	359	2.98	2.970	—0.3	0.04
3		768	400	297	1.88	1.893	—0.5	0.06
4		1660	709	498	2.51	3.375	—0.4	0.08
5	25°	1688	1222	931	3.42	3.462	—1.8	0.37
6		1693	1223	929	3.54	3.462	+1.8	0.37
7		1673	1761	967	3.72	3.727	—5.6	1.14
8		1658	2280	994	3.81	3.932	—0.3	0.05
9	99.4°	404	127	127	1.57	1.713	—4.4	0.39
10		782	202	220	1.30	1.253	+5.8	1.01
11		779	191	209	1.29	1.255	+5.1	1.03
12		785	210	228	1.27	1.252	+3.6	0.74
13		762	208	208	1.28	1.301	—0.5	0.09
14		763	213	213	1.30	1.300	+1.2	0.21
15		765	209	209	1.25	1.299	—2.7	0.33
16		1479	329	355	1.06	1.056	—1.6	0.57
17		1481	336	362	1.05	1.056	—2.6	0.89
18		1438	339	339	1.08	1.082	—2.6	0.96
19		1492	366	392	1.16	1.054	+7.2	2.50
20		2529	546	546	0.89	0.976	+5.5	4.14
21		789	218	216	1.31	1.289	+2.4	0.42
22		808	280	268	1.25	1.297	—3.1	0.64

23)	801	263	255	1·29	1·293	1·298	— 0·6	0·11
24	801	263	253	1·29	1·297	1·302	— 0·9	0·16
25	813	297	273	1·27	1·316	1·330	— 0·5	0·08
26	815	298	274	1·30	1·315	1·330	— 0·2	0·04
27	818	313	269	1·38	1·350	1·379	— 0·1	0·01
28	860	433	329	1·56	1·427	1·530	— 1·9	0·38
29	876	742	412	1·91	1·796	1·843	— 3·5	0·62
30	1539	486	463	1·17	1·082	1·117	— 4·5	1·60
31	1980	160	449	0·96	0·900	1·032	— 7·5	1·38
32)	99·4°	166	339	1·01	0·947	0·943	— 6·6	1·22
33	1079	179	274	1·075	1·045	1·006	— 6·4	1·18
34	921	192	244	1·10	1·138	1·105	— 0·5	0·08
35	873	197	232	1·15	1·182	1·153	— 0·3	0·05
36	834	198	225	1·18	1·212	1·178	— 0·2	0·03
37	1544	603	606	1·04	1·063	1·104	— 6·4	1·17
38	1538	591	596	1·07	1·063	1·102	— 3·0	0·58
39	1455	376	416	0·90	1·048	0·943	— 4·8	0·93
40	946	272	334	0·98	1·116	0·983	— 0·3	0·06
41)	857	593	451	1·50	1·496	1·580	— 5·3	0·48

33 Dissoziation $k = 1·890$, während $k = 2·32$ gefunden wurde. Es muß daher dem NO_3' eine beschleunigende Wirkung zukommen, und zwar berechnet sich der diesbezügliche Faktor pro Grammion NO_3' pro Liter bei $99·4^\circ$ zu $8·98$.

Mit der Gleichung für unvollständige Dissoziation findet man für $K = 0·0818$, $H = 0·0538$, $\text{SO}_4'' = 0·0240$, $k = 1·814$; der Faktor für die Beschleunigung durch die NO_3' , deren Konzentration hier $0·0412$ normal ist, wäre pro Grammion pro Liter $12·3$.

Daß hier sich für das NO_3' jedenfalls eine beschleunigende Wirkung ergibt, bestätigt den Befund von Green und Masson, wonach auch Zusatz von NaNO_3 eine allerdings nur geringe Erhöhung der Zerfallskonstante zur Folge hat.

Für den mit Phosphorsäure als Katalysator angestellten Versuch Nr. 43 berechnet sich mit dem von Abbot und Bray¹ für die erste Dissoziationskonstante dieser Säure gefundenen Werte 0·11 unter Vernachlässigung der folgenden Dissoziationsstufen und Berücksichtigung der Zurückdrängung der Dissoziation durch die von dem Kaliumhydrosulfat herrührenden Wasserstoffionen als Gesamtkonzentration der letzteren 0·0318 Grammionen pro Liter, ferner für die SO_4'' 0·0190 und für die K' 0·0810. Daraus ergibt sich nach der Gleichung für unvollständige Dissoziation $k = 1·508$, während $k = 1·41$ gefunden wurde. Daher ist $f^0_0 = -6·95$, $v = 1·28$.

Besser ist die Übereinstimmung nach der Gleichung für vollständige Dissoziation. Nimmt man hier das Kaliumhydrosulfat als vollständig dissoziiert, die Phosphorsäure dagegen mit Rücksicht auf die größere Konzentration der vom KHSO_4 herrührenden H' nur als ebenso stark dissoziiert wie bei der früheren Rechnung an, so ist wieder $H' - \text{SO}_4'' = 0·0128$ wie dort und man erhält $k = 1·449$, somit $f^0_0 = -2·77$ und $v = 0·51$.

Jedenfalls kommt der ungespaltenen Phosphorsäure und den Anionen dieser Säure keine beschleunigende, sondern höchstens eine schwach verzögernde Wirkung auf den Kaliumpersulfatzerfall zu.

Im nachstehenden wurde untersucht, ob sich auch die Messungen von Green und Masson durch eine ähnliche Formel darstellen ließen.

In der folgenden Zusammenstellung sind unter $k_{\text{gef.}}$ und $k_{\text{ber.}}$ die von Green und Masson gefundenen, beziehungsweise berechneten monomolekularen Konstanten für die Zersetzung von Natriumpersulfat bei 80°, für die Rechnung mit Minuten und natürlichen Logarithmen angegeben, dagegen unter $k_{\text{ber. I}}$ die unter Annahme vollständiger Dissoziation nach der Formel

$$k_{\text{ber. I}} = 0·01209 - 0·04308 \text{Na}' + 0·06623 \text{Na}^2 + (0·07693 + 0·02796 \text{Na}') (H' - \text{SO}_4'')$$

ermittelten.

Für Stunden und Brigg'sche Logarithmen würde dies geben:

$$k_{80^\circ} = 0·3151 - 1·123 \text{Na}' + 1·726 \text{Na}^2 + (2·005 + 0·7288 \text{Na}') (H' - \text{SO}_4'').$$

Unter f^0_0 , beziehungsweise f^0_1 sind die Fehler der von Green und Masson berechneten, beziehungsweise der nach der hier abgeleiteten Formel ermittelten Konstanten in Prozenten der

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 31, 729 (1919).

gefundenen angegeben. Unter Na' , beziehungsweise $H'-\text{SO}_4''$ sind die unter der Annahme einer vollständigen¹ Dissoziation berechneten Grammionen pro Liter angeführt. Die Versuche sind nach steigendem Na' -Konzentrationen und, wo letztere gleich ist, nach steigendem Überschuß der H' über die SO_4'' geordnet. Ein n bei der betreffenden Versuchsnummer bedeutet, daß Natriumnitrat oder Salpetersäure zugesetzt worden ist, ein s , daß schon zu Versuchsbeginn — herrührend von zugesetzter Schwefelsäure oder von saurem oder neutralem Natriumsulfat— SO_4'' zugegen waren. Die Versuche wurden teils mit Perschwefelsäure, teils mit Natriumpersulfat angestellt.

Versuche von Green und Masson bei 80°.

Nr.	Na'	$H'-\text{SO}_4''$	$k_{\text{gef.}}$	$k_{\text{ber.}}$	f^0_0	$k_{\text{ber. I}}$	f^0_{10}
1	0	0·0832	0·0184	0·0168	+ 8·70	0·01849	— 0·49
2		0·1288	0·0210	0·0205	+ 2·38	0·02200	— 4·76
3		0·1846	0·0258	0·0250	+ 3·10	0·02629	— 1·90
4		0·2474	0·0302	0·0302	$\pm$ 0	0·03112	— 3·05
5		0·2502	0·0304	0·0304	$\pm$ 0	0·03133	— 3·09
6 n		0·2528	0·0315	0·0306	+ 2·86	0·03154	— 0·13
7 s		0·2978	0·0370	0·0343	+ 7·30	0·03500	+ 5·40
8 s		0·3746	0·0421	0·0405	+ 3·80	0·04091	+ 2·83
9 n		0·3766	0·0414	0·0407	+ 1·69	0·04106	+ 0·82
10 s		0·4114	0·0425	0·0435	— 2·35	0·04374	— 2·92
11 n		0·4960	0·0508	0·0504	+ 0·79	0·05025	+ 1·08
12 n		0·4980	0·0500	0·0506	— 1·20	0·05040	— 0·80
13		0·5132	0·0527	0·0518	+ 1·74	0·05157	+ 2·18
14 n	0·1250	0·2754	0·0325	0·0311	+ 4·31	0·02990	+ 8·00
15 s	0·1346	0·2496	0·0304	0·0288	+ 5·26	0·02763	+ 7·80
16	0·2500	0	0·00533	0·0055	+ 3·19	0·00546	— 2·44
17		0	0·00577	0·0055	— 4·68	0·00546	+ 5·82
18 s		0·1120	0·0151	0·0160	— 5·96	0·01486	+ 1·59
19 s	0·2546	0·1332	0·0161	0·0179	— 11·18	0·01662	— 3·23
20 s	0·2608	0·3767	0·0372	0·0389	— 4·57	0·03708	+ 0·32
21 s	0·3908	0	0·0060	0·0055	+ 8·33	0·00538	+ 10·33
22	0·452	0	0·00541	0·0055	— 1·66	0·00615	— 13·68

Wie man sieht, stimmen bei $\text{Na}' = 0$ und $\text{Na}' = 0·25$, wo die Formel nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate den Versuchen angepaßt werden konnte, die nach obiger Formel er-

¹ Da die Verfasser nur die Anfangswerte, nicht aber die Mittelwerte ihrer Versuchsreihen anführen, wäre die Berechnung unter Annahme einer unvollständigen Dissoziation noch unsicherer als bei den eigenen Versuchen.

mittelten $k_{ber.}$ besser mit den $k_{gef.}$ überein als die von Green und Masson berechneten Werte. Bei $Na^+ \equiv 0.125, 0.1346, 0.3908, 0.452$, also dort, wo stark intra-, beziehungsweise extrapoliert werden mußte, ist die Übereinstimmung schlechter als bei Green und Masson.¹

Dagegen macht es, wie ein Vergleich der mit n , beziehungsweise s versehenen Versuchsnummern mit den übrigen zeigt, keinen Unterschied, ob der Überschuß der H^+ über die $SO_4^{''}$ von Salpetersäure, Schwefelsäure oder Perschwefelsäure stammt.

Bei Nr. 14, wo 0.125 Mole $NaNO_3$ zur Perschwefelsäure gesetzt worden waren, ist der gefundene Wert allerdings um 8% größer als der berechnete, doch liefert die Formel bei diesen Na^+ -Konzentrationen überhaupt zu niedrige Werte, denn auch bei Nr. 15, wo 0.1366 Mole $NaHSO_4$ zu 0.1248 Molen $H_2S_2O_8$ gegeben worden waren, ist der gefundene Wert um 7.8% größer als der berechnete.

Es wirkt also hier das NO_3^- -Ion sicher weniger beschleunigend als bei den eigenen Versuchen. Ob dies auf die Anwesenheit von K^+ oder auf die um 20° höhere Temperatur zurückzuführen ist, muß erst durch weitere Versuche festgestellt werden.

Die bereits erwähnten Versuche, bei denen Green und Masson zu Natriumpersulfat Natriumsulfat setzten, lassen sich durch obige Formel nicht darstellen, die zum Unterschied von der für die eigenen Versuche abgeleiteten nur für Fälle gilt, wo die H^+ -Konzentration gleich oder größer als die $SO_4^{''}$ -Konzentration ist.

Die Versuche, welche die Autoren mit Zusatz von Natronlauge ausführten, lassen sich schon deshalb nicht zurückrechnen, da nur die Anfangskonzentrationen angegeben werden und nicht die mittleren Konzentrationen, weshalb die $SO_4^{''}$ -Konzentration, auf die sich die Koeffizienten beziehen, unbekannt sind.

Es ist übrigens sehr auffallend, daß Green und Masson auch hier einen monomolekularen Reaktionsverlauf finden mit Koeffizienten, die fast ebenso groß sind (0.0049 bis 0.0051) wie die mit reinem Natriumpersulfat erhaltenen (0.0055), obwohl doch stets überschüssige Natronlauge vorhanden ist, also das entstehende $NaHSO_4$ sofort in Na_2SO_4 übergeführt wird, von dem die Autoren selbst nachgewiesen haben, daß es stark verzögernd wirkt. Die monomolekularen Koeffizienten sollten daher einen absteigenden Gang aufweisen, was aber nicht beobachtet wurde und von den Autoren als Beweis dafür angesehen wird, daß die verzögernde Wirkung durch Natriumsulfat nur dann hervorgerufen wird, wenn gleichzeitig saures Sulfat zugegen ist.

¹ Da rein formal, solange kein Überschuß der $SO_4^{''}$ über die H^+ vorhanden ist, zwischen unserer Annahme und der von Green und Masson angenommenen Bildung von praktisch undissoziierten HSO_4^+ kein wesentlicher Unterschied besteht, war die Darstellbarkeit seiner Versuchsergebnisse durch eine der hier benutzten analogen Formel auch zu erwarten. Die hier abgeleitete Formel gilt für $Na^+ \equiv 0-0.4$ und $H^+ - SO_4^{''} \equiv 0-0.5$.

Jedenfalls liegt hier eine Komplikation durch das gleichzeitige Vorhandensein von Hydroxylionen vor, von denen Levi und Migliorini fanden, daß sie die in Rede stehende Reaktion beschleunigen, was Green und Masson aber nicht bestätigen konnten. Es muß daher diese Frage erst durch weitere Versuche geklärt werden,

Abgesehen von diesen Fällen findet man, daß sich auch die Versuche von Green und Masson bei 80° mit Natriumpersulfat und freier Perschwefelsäure und Zusätzen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Nitraten, sauren und neutralen Sulfaten ebenso wie die eigenen mit Kaliumpersulfat allein und mit Zusätzen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, sauren und neutralen Sulfaten bei 25 und 100° durch die Annahme darstellen lassen, daß es bei der katalytischen Wirkung nicht auf die absolute Konzentration der Wasserstoffionen, sondern nur auf deren Überschuß über die SO_4'' ankommt. Dadurch wird sowohl das Nichtansteigen der monomolekularen Koeffizienten in den einzelnen Versuchsreihen als auch die verzögernde Wirkung des Zusatzes von neutralen Sulfaten erklärt, letztere allerdings nur so lange als kein Überschuß von SO_4'' über die H^+ vorhanden ist.

Da aber in diesem Falle der verzögernde Einfluß der SO_4'' mit deren Konzentration weiter wächst, so muß diesen Ionen eine direkte reaktionshemmende Wirkung zukommen und nicht bloß eine indirekte durch Beseitigung der positiv katalytisch wirkenden H^+ , wie sich dies aus der Annahme von Green und Masson ergeben würde. Diese letztere wäre natürlich auch dann als mit allen unseren bisherigen Erfahrungen im Widerspruch stehend zu verwerfen, wenn die direkte verzögernde Wirkung der SO'' nicht nachgewiesen wäre. Höchstens könnte man dann, da die sauren Sulfate nicht auch bei anderen durch H^+ katalysierten Reaktionen unwirksam sind, sondern nur beim Zerfall von Perschwefelsäure und ihren Salzen, daran denken, daß die letzteren Verbindungen und ihre Anionen die HSO_4' unter Bildung von Komplexionen, mit denen nur eine verhältnismäßig¹ geringe H^+ -Konzentration im Gleichgewicht steht, praktisch vollständig wegfangen.

An die Möglichkeit der Bildung von Komplexionen zur Erklärung des eigentümlichen Befundes von Green und Masson hat schon C. Drucker² gedacht, allerdings nur für die von diesen Autoren benützten ziemlich hohen Konzentrationen (0·13 molar und darüber). Aus den eigenen Versuchen ginge aber hervor, daß solche Komplexionen auch noch in Lösungen, die 0·02 molar und darunter sind, bestehen müßten. Doch wird die Annahme dieser Komplexionen überflüssig, da man ohnedies gezwungen ist, den

¹ Die Gleichgewichtskonzentration der H^+ müßte jedenfalls mindestens 0·001-normal gewesen sein, da ja der Reaktionsverlauf durch Titration mit Methylorange als Indikator verfolgt wurde.

² Zeitschr. f. Elektrochem., 17, 398 (1911).

SO_4'' eine direkte verzögernde Wirkung zuzuschreiben, d. h. eine Wirkung, die auch dann noch ungefähr im gleichen Verhältnis weiter steigt, wenn die Zahl der SO_4'' die der $H^\cdot$ längst überschritten hat, also nicht bloß in dem Abfangen der $H^\cdot$ bestehen kann.

Aus dem erwähnten merkwürdigen Gang, den nach Green und Masson die monomolekularen Koeffizienten in einer mit Natriumsulfat versetzten Natriumpersulfatlösung zeigen, könnte man schließen, daß die Zersetzung nicht bloß dort, sondern, da stets SO_4'' entstehen müssen, überhaupt nicht nach dem von diesen Autoren vermuteten einfachen Schema vor sich geht, sondern etwa stufenweise über die Sulfomonopersäure, deren Bildung aus Perschwefelsäure ja auch durch SO_4'' verzögert wird. Indessen haben von Herrn Leisek auf die Veranlassung des einen von uns ausgeführte Versuche gezeigt, daß wenigstens bei 99° bei der Zersetzung von ursprünglich neutralen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösungen zwischen 20- und 80%igem Umsatze weder Sulfomonopersäure noch Wasserstoffsuperoxyd in irgendwie in Betracht kommenden Mengen nachzuweisen sind.¹ Um diese Fragen zu klären, sind indessen noch weitere Versuche nötig, mit denen im hiesigen Laboratorium derzeit begonnen wird.

Jedenfalls kommt auch den hier abgeleiteten Formeln nur der Charakter empirischer Intrapolationsformeln zu.

Zusammenfassung.

Die Zersetzung von wässrigen Lösungen von Kaliumpersulfat mit Schwefelsäure als Katalysator erfolgt bei 25° übereinstimmend

¹ Auch Levi und Migliorini sagen, daß man in so verdünnten Lösungen wie sie bei seinen — und den hier mitgeteilten — Versuchen herrschten, an die Bildung von Sulfomonopersäure nicht denken könne. Dagegen hält es H. Palme [Zeitschr. f. anorg. Ch., 112, 97 (1920)] für wahrscheinlich, daß rein wässrige Lösungen von Perschwefelsäure und Persulfaten wenigstens teilweise in Sulfomonopersäure übergehen, wonach aus dieser H_2O_2 entsteht, das mit der vorhandenen Sulfomonopersäure reagiert. Nun hat Palme in Lösungen, die 5 bis 10 norm. an H_2SO_4 und 0.15 norm. an $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ waren, gefunden, daß bei 50° die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$ rund 40 mal so groß sind als die für die Reaktion $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. Würde also auch bei den eigenen Versuchen bei 25° — bei den bei 99.4° ausgeführten kommt dies nach dem obigen Befunde kaum mehr in Betracht — zu einem nennenswerten Betrag ein stufenweiser Verlauf im Sinne obiger Gleichungen erfolgen, so müßte bei einem auch nur annähernd gleichen Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Reaktionen ein starkes Absinken der monomolekularen Koeffizienten eintreten, was aber nicht beobachtet wurde. Die Erklärung, dieses Absinken werde durch die Wirkung der im Reaktionsverlaufe entstehenden $H^\cdot$ kompensiert, ist nicht zulässig, da die »Konstanten« tatsächlich zunehmen, wenn die entstehenden SO_4'' beseitigt werden. Es dürfte somit auch bei 25° der Reaktionsverlauf unter den Versuchsbedingungen zu keinem nennenswerten Betrage im Sinne obiger Gleichungen erfolgen.

Daß der Zerfall bei geringer Schwefelsäurekonzentration (bis zu 0.4 norm.) viel langsamer, bei sehr großer (5- bis 10 norm.) aber viel rascher als die Schwefelsäurekonzentration zunimmt, spricht auch dafür, daß es sich nicht in beiden Fällen um die gleiche Reaktion handeln dürfte. Die Änderung des Mediums allein genügt wohl kaum zur Erklärung dieser Verschiedenheit.

mit den bei höheren Temperaturen ausgeführten Messungen von Levi und Migliorini (41° und darüber) und von Green und Masson (70° und darüber) innerhalb der einzelnen Versuchsreihen angenähert nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen. Bei gleicher Schwefelsäurekonzentration nehmen, worauf die genannten Autoren nicht hingewiesen haben, die monomolekularen Koeffizienten mit steigender Anfangskonzentration des Kaliumpersulfats ab. Diese Koeffizienten wachsen zwar mit steigender Schwefelsäurekonzentration, jedoch weit langsamer als dieser proportional.

Es werden auch noch Versuche bei 99.4° ohne Katalysatoren und mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure als Katalysatoren angestellt, wobei die Befunde bei 25° bestätigt werden können und Werte erhalten werden, die mit den aus den Messungen von Green und Masson extrapolierten innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler übereinstimmen.

Die Versuche mit Salpetersäure und Phosphorsäure zeigen, daß die Säuren zwar desto mehr beschleunigen je stärker sie sind, daß es sich aber hier trotzdem um keine reine Wasserstoffionenkatalyse handeln kann, denn sonst müßte man annehmen, daß die von der Salpetersäure gelieferten Wasserstoffionen weit wirksamer als die von der Schwefelsäure oder Phosphorsäure stammenden seien. Es müssen daher auch noch manche Säureanionen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Dem NO_3' kommt eine beschleunigende Wirkung zu.

Toluol steigert die Zersetzungsgeschwindigkeit wässriger Lösungen von Kaliumpersulfat, was aber nicht auf Reaktion mit dem bei dem Zerfall des letzteren entstandenen Sauerstoff zurückzuführen sein kann, denn eine Verminderung des Sauerstoffdruckes bewirkt keine Vergrößerung der Zerfallsgeschwindigkeit.

Das Nichtansteigen der monomolekularen Koeffizienten im Reaktionsverlaufe trotz Zunahme bei fallender Anfangskonzentration des Kaliumpersulfats läßt sich derzeit nur durch die Annahme einer verzögernden Wirkung der K' erklären, deren Konzentration in der gleichen Versuchsreihe nahezu gleich bleibt.

Dagegen kann das Nichtansteigen dieser Koeffizienten im Reaktionsverlaufe, trotzdem dabei saures Sulfat entsteht, jedenfalls nicht mit Green und Masson durch die Annahme erklärt werden, das saure Sulfat liefere in 0.1 molarer Lösung und darunter praktisch gar keine Wasserstoffionen.

Zur Erklärung wird daher die Hypothese aufgestellt, jedes SO_4'' übe eine der beschleunigenden Wirkung eines Wasserstoffions ungefähr gleichkommende verzögernde Wirkung aus, die nicht in dem bloßen Abfangen der H' bestehen kann, da sie weiter zunimmt, auch wenn die Zahl der SO_4'' die der H' bereits bedeutend überschritten hat. Dadurch wird auch die unverhältnismäßig starke beschleunigende Wirkung der Salpetersäure zum größeren Teile, ferner der in Übereinstimmung mit Green und Masson beobachtete verzögernde Einfluß des Zusatzes von neutralen Alkalisulfaten zu

Alkalipersulfaten erklärt, ebenso das Auftreten eines ansteigenden Ganges der Konstanten in Fällen, wo die $\text{SO}_4^{''}$ durch Bildung schwerlöslicher oder wenig dissoziierter Sulfate zum größten Teil beseitigt werden.

Es werden sowohl für 25° als auch für 99.4° Formeln aufgestellt, welche die monomolekularen Koeffizienten als Funktionen der $K^\bullet$ -Konzentration und des Unterschiedes zwischen der $H^\bullet$ - und der $\text{SO}_4^{''}$ -Konzentration darstellen. Eine analoge Formel wird für die von Green und Masson bei 80° ausgeführten Versuche abgeleitet.

Ein stufenweiser Zerfall der Persulfate über die Sulfomono-persäure, beziehungsweise ihre Salze kommt unter den Versuchsbedingungen nicht oder wenigstens zu keinem nennenswerten Betrage in Betracht.
