

Über die Katalyse bei den Ionenreaktionen.

1. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion durch Kobaltkomplexe.

von Á. v. Kiss

Nach Untersuchungen von I. BOSSÁNYI und A. URMÁNGZY.

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde die Eisen- und Kupferionenkatalyse der Persulfat-Jodionenreaktion behandelt und diese Wirkung mit dem Valenzwechsel des Katalysators im Zusammenhange gebracht. Die vermutete katalytische Wirkung der übrigen Metallionen mit wechselnder Valenz, z. B. der Chrom-Mangan und Kobaltionen konnte nicht bestätigt werden. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür, dass die letztgenannten Kationen das dritte Valenzelektron so stark binden, dass die Persulfationen dies zu sich zu reißen nicht im Stande sind. Weil in den komplexen Chrom- und Kobaltverbindungen ist ihre dreiwertige Form die beständigere, so war es naheliegend diese Komplexe an ihre katalytische Wirkung zu untersuchen. Von den Resultaten dieser Versuche möchten wir in den folgenden berichten.

2. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Indem die Reaktion ihres weiteren Verlaufes mehrfach gestört wird, so wurde ihre Anfangsgeschwindigkeit mit der, bei der Ferri- und Jodionenreaktion benützten und sich gut bewehrten Thiosulfatmethode gemessen. Der Kürze wegen werden die experimentellen Einzählheiten nicht wiedergegeben.²⁾ Alle

¹⁾ Á. v. Kiss und I. Bossányi, Rec. trav. chim. 48 (1929) 508.

²⁾ Die Beschreibung dieses Verfahrens siehe: Á. v. Kiss und I. Bossányi, Rec. trav. chim. 52 (1932) 434. Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289.

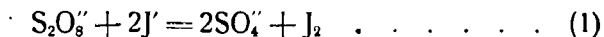
Versuche wurden bei 25°C ausgeführt. Die Temperatur des Termostaten war innerhalb 0,02°C konstant.

Die verwendeten Stoffe waren p. a. Präparate von Merck bzw. von Schehring-Kahlbaum, die auf Reinheit, besonders an Kupfer- und Eisengehalt untersucht und genügend rein gefunden bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Das Kaliumpersulfat p. a. Stickstofffrei von Merck wurde durch Umkrystallisation sulfatfrei gemacht und im Exsiccator aufbewahrt. Einen Teil der benützten Chrom- und Kobaltkomplexe hat uns L. Leipnik hergestellt und auf Reinheit untersucht. Für diese Arbeit möchten wir auch an dieser Stelle danken.

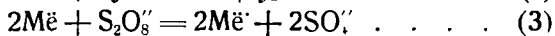
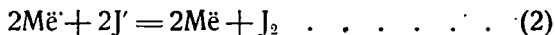
3. Der Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

In verdünnten wässrigen Lösungen wird die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen zweierlei Weise, durch die kinetische Salzwirkung und durch die Katalyse beeinflusst. Weil die beschleunigende Wirkung der Kobaltkomplexe viel stärker ist, als die kinetische Salzwirkung eines anderen Kationens von gleicher Ladungszahl, so muss sie als Katalyse betrachtet werden. In dem Falle kann die Reaktion folgenderweise vor sich gehen.

1. Auf dem direkten Wege nach der stöchiometrischen Bruttogleichung:



2. Über Kobaltkomplex als Katalysator in zwei Teilreaktionen.³⁾



Die Reaktion (1) geht nach Price⁴⁾ bimolekular vor sich. Wenn die mol. Anfangskonzentrationen der Persulfat- und Jodionen mit a und b und die bis zur Zeit t gebildete Jodmenge mit x bezeichnet werden,⁵⁾ so kann die Geschwindigkeit der

³⁾ Die Kationen der Kobaltkomplexe werden mit M $\ddot{\text{e}}$ bezeichnet und mit drei Ladungen versehen. Wie später ersichtlich für den Mechanismus der Reaktion ist die Ladungszahl gleichgültig, nur für die kinetische Salzwirkung ist sie maßgebend.

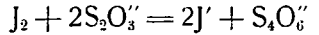
⁴⁾ T. S. Price, Z. phys. Chem. 27 (1898) 474.

⁵⁾ In unserem Falle bedeutet x die halbe mol. Konzentration des zugesetzten Thiosulfates.

Jodbildung am Reaktionswege (1) mit der Formel:

$$dx/dt = k_1(a-x)b \dots \dots \dots 1.$$

angegeben werden. Diese Formel behält aber nur solange ihre Gültigkeit, bis zum Reaktionsgemisch gegebenes Thiosulfat verbraucht wird. Wegen der Reaktion:



bleibt nämlich die Jodionenkonzentration nur solange konstant.⁶⁾

Bei der Eisenionenkatalyse der Persulfat-Jodionenreaktion⁷⁾ wurde die Erfahrung gemacht, dass der Reaktion (3) entsprechender Vorgang der Ferri- und Persulfationen geht rascher vor sich, als der Reaktion (2) entsprechender Ferri-Jodionenreaktion. Die gleichen Verhältnisse kann man auch im Falle der Katalyse durch Kobaltkomplexe erwarten. So wird die Geschwindigkeit der über dem Katalysator vor sich gehenden Jodbildung durch die Reaktion (2) bestimmt und die Reaktion (3) hält die Konzentration des Katalysators konstant. Die Reaktion (2) kann mono- oder bimolekular sein für die Jodionen und monomolekular für die Kobaltkomplexe. Die frühere Bezeichnungen beibehalten bedeuten c die mol. Anfangskonzentration des Kobaltkomplexes und y die bis zur Zeit t (bis zum Verbrauch des zum Reaktionsgemisch zugegebenen Thiosulfates) durch die Reaktion (2) gebildete Jodmenge. So besteht ein von den beiden Gleichungen:

$$dy/dt = k_2cb \dots \dots \dots 2.$$

$$dy/dt = k_3cb^2 \dots \dots \dots 3.$$

Weil im Falle der Katalyse gehen die Reaktionen (1) und (2) nebeneinander vor sich, so wird die Summe der Jodbildung mit einer der beiden Gleichungen angegeben:

$$(dx + dy)/dt = k_1(a - x - y)b + k_2bc \dots \dots \dots 4.$$

$$(dx + dy) dt = k_1(a - x - y)b + k_3b^2c \dots \dots \dots 5.$$

Aus Bequemlichkeit wurde mit der Differentialform der Gleichungen gerechnet.

⁶⁾ Anfangs wollten wir durch die Verfolgung der Jodbildung den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Nach einer ziemlich langwierigen Arbeit könnten wir die gestellte Frage lösen. Dabei müssten, um die reaktionsstörenden Wirkungen aufzufinden, lange Reihen von Versuchen ausgeführt werden. Erst nachher haben wir zur Vereinfachung die Thiosulfatmethode angewandt. Der Kürze wegen werden nur die Resultate der letzteren Versuche wiedergegeben.

⁷⁾ Á. v. Kiss und I. Bossányi, Rec. trav. chim. 48 (1929) 508.

4. Die Forderungen der Brönstedschen Theorie.

Weil alle obengenannten Vorgänge Ionenreaktionen sind, so müssen bei der Aufklärung des Mechanismus der Reaktion die Brönstedschen⁸⁾ Konstanten benützt werden. Den Zusammenhang der beiden Konstanten weisen die Gleichungen auf:

$$k_1 = h_1 f_1 f_2 / f_3 \text{ bzw. } k_2 = h_2 f_1 f_3 / f_2 \text{ bzw. } k_3 = h_3 f_1^2 f_3 / f_1 \quad . \quad . \quad 6.$$

Hier sind h_1 — h_3 die entsprechenden Brönstedschen Konstanten, f_1 — f_3 die Aktivitätskoeffizienten der einz bis drei geladenen Ionen. Nach Debye und Hückel⁹⁾ kann der Aktivitätskoeffizient eines Ions in verdünnten Lösungen mit der Formel:

$$-\log f = 0,50 n^2 / \sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

angegeben werden. Hier bedeuten n die Ladungszahl der Ionen, μ die Ionenstärke der Lösung nach Lewis¹⁰⁾ und 0,50 ist ein Zahlenfaktor.¹¹⁾ Die Gleichung 7 beachtet können die Formeln 6 auch geschrieben werden:

$$\log k_1 = \log h_1 + 2\sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

$$\log k_2 = \log h_2 - 3\sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad 9.$$

$$\log k_3 = \log h_3 - 2\sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

Weil alle in der Reaktion (1) beteiligten Ionen gleichnamig geladen sind, so wird sie eine positive Salzwirkung haben. Bei der Reaktion (2) wird die kinetische Salzwirkung, wegen der entgegengesetzten Ladungen der reagierender Ionen negativ. Dies bedeutet, dass bei der Reaktion (1) wird k_1 mit der Ionenstärke der Lösung zunehmen, bei der Reaktion (2) nehmen dagegen k_2 bzw. k_3 verscheidener Weise mit der Ionenstärke ab. Wenn auch der Mechanismus der Reaktion richtig erkannt, bzw. die Gleichungen richtig gewählt wurden, werden die Ge-

⁸⁾ J. N. Brönsted Z. phys. Chem. 102 (1922) 119, 115 (1925) 337.

⁹⁾ P. Debye und E. Hückel, Phys. Zeitschr. 25 (1925) 22, 93. E. Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6 (1924) 322.

¹⁰⁾ E. N. Lewis und N. Randall, Thermodynamik, J. Springer, Leipzig (1922) 332.

¹¹⁾ Diesbetreffend siehe E. Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6 (1924) 322.

schwindigkeitskonstanten k_1 — k_3 mit den Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten sich ändern. So müssen die Brönstedschen Konstanten benützt werden.¹²⁾

5. Die Aufklärung des Mechanismus der Katalyse.

Zur Aufklärung des Mechanismus der Katalyse ist es notwendig, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) und (2) bestimmt werden. Bei der Reaktion (1) kann dies mit der Thiosulfatmethode sehr gut erreicht werden. Indem diese Methode von uns wiederholt benützt wurde, so sehen wir von deren beschreibung ab.¹³⁾ Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2) zeigten sich gewisse Schwierigkeiten.

Als wir die Geschwindigkeit der Reaktion (2) durch die Verfolgung der Jodbildung bestimmen wollten, hat sich herausgestellt, dass sie sehr bald stehen bleibt. Deswegen haben wir mit wachsendem dy stark abnehmende Konstanten erhalten. Weil das Gleichgewicht aus verschiedenen Gründen nicht zu bestimmen war¹⁴⁾ so konnte die Gegenreaktion nicht berücksichtigt und so auch der richtige Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_2 bzw. k_3 nicht berechnet werden.

Um die Gegenreaktion auszuschalten haben wir versucht mit der Thiosulfatmethode die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zu messen. Dabei hat sich herausgestellt, dass wegen der Trägheit der Reaktion bzw. der dunklen Farbe des Reaktionsgemisches diese Methode hier versagt. Trotzdem konnte festgestellt werden, dass k_2 bzw. k_3 nehmen sehr stark ab mit der Konzentration des zugesetzten Thiosulfates. Die Ursache davon, dass die Reaktion (2) von den gebildeten Kobaltokomplexen verlangsamt wird.

Indem wir mit keiner der genannten Methoden genaue Werte bekommen konnten, so sehen wir von der Wiedergabe

¹²⁾ Siehe diesbetreffend auch Á. v. Kiss und I. Bossányi, Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289.

¹³⁾ Á. v. Kiss und I. Bossányi, Rec. trav. chim. 52 (1932). 434.

¹⁴⁾ Die Kobaltkomplexe bilden nämlich nach den Untersuchungen von F. Ephraim mit Jod Polyjodkomplexe mit einz bis vier Molekel Jod und die Dissoziationskonstanten dieser Komplexe sind nicht bekannt.

des reichen Versuchsmaterials ab. Diese unzuverlässigen k_2 bzw. k_3 Werte taugten auch zur graphischen Extrapolation nicht. So konnten keiner Weise die genauen Anfangswerte von k_2 bzw. von k_3 erhalten werden. Es ist die Frage ob dann von der Aufklärung des Mechanismus der Reaktion noch die Rede sein kann. Dies zu zeigen ist die Aufgabe der folgenden Auseinandersetzungen.

Aus den mit dem Katalysator gemachten Versuchen können die k_2 bzw. die k_3 -Werte folgenderweise berechnet werden. Bei diesen Versuchen ist die Summe der durch die Reaktionen (1) und (2) gebildeten Jodmenge bekannt. k_1 ist wieder aus den ohne Katalysator gemachten Versuchen zu haben. So können mit Hilfe der Gleichungen 4 und 5 die Konstanten k_2 und k_3 berechnet werden. Diesen Berechnungen liegt die Annahme zu Grunde, dass die Reaktionen (1) und (2) voneinander unabhängig nebeneinander vor sich gehen, richtiger, dass die gegenseitigen Beeinflussungen bestehen allein in der normalen kinetischen Salzwirkungen. Ohne diese Annahme kann diese Frage gar nicht behandelt werden.

Die Untersuchung des Mechanismus der Katalyse stösst wegen der schwachen katalytischen Wirkungen der Kobaltkomplexen an gewisse Schwierigkeiten. Dass k_2 bzw. k_3 entsprechend genau ausfallen sollen, müssen die Komplexe in so grossen Konzentrationen gebraucht werden, dass ihre an die Reaktion (1) ausgeübte kinetische Salzwirkung nicht vernachlässigt werden kann. Weil k_1 wegen der starken spezifischen Ionenwirkung dieser Reaktion¹⁵⁾ nach der Formel 8 nicht berechnet werden kann, haben wir experimentell so bestimmt, dass wir bei sonst gleich bleibenden Konzentrationsverhältnissen den Katalysator mit einem solchen Neutralsalze ersetzt haben, dessen Kation mit dem Katalysator gleichwertig ist. Bei den zweiwertigen Katalysatoren haben wir Kobalto- und bei den dreiwertigen Aluminiumsalze benützt. Diese Methode hat den Fehler, dass keinerlei Weise entschieden werden kann, ob die kinetische Salzwirkungen der Katalysatorkomplexe und der zu deren Ersetzung benützten Neutralsalze über-

¹⁵⁾ Á. v. Kiss und I. Bossányi, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Seg 1 (1929) 59.

einstimmen. Aus dem Grunde können die k_2 bzw. die k_3 -Werte unbekannter Weise entstellt sein. Der Hauptfehler des ganzen Verfahrens der k_2 bzw. k_3 -Bestimmung besteht daran dass wegen der Berechnungsweise alle Versuchsfehler haufen sich in den k_3 -werten.

Bei der Aufklärung des Mechanismus der Katalyse wurde aus später ersichtlichen Gründen $1 \text{ Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \text{ I Cl}_3$ benützt.

Wenn die Konzentrationen der Reaktionskomponenten bzw. des Katalysators geändert werden, bekommt man aus oben erwehnten Gründen veränderlichen k_2 bzw. k_3 -Werte (Tabellen 1—7)¹⁶⁾ Mit wachsender Ionenstärke nimmt k_3 ab, demgegenüber nimmt k_2 zu. Nur in dem Falle, wenn bei konstantbleibender Konzentration der Jodionen die Katalysatormenge gesteigert wird (Tabelle 5) nimmt es ab. Dies Verhalten der Konstanten macht den bimolekularen Verlauf der Reaktion (2) sehr unwahrscheinlich. Nach Brönsted sollte die Reaktion (2) eine negative Salzwirkung haben. Dieser Regel wird in allen Fällen nur von k_3 befolgt.

Wie ersichtlich (Tabellen 1—7) bleibt h_3 bei allen Versuchsreihen innerhalb den Versuchsfehler konstant. In einigen Fällen (Tabellen 6 und 7) ist ein schwacher Gang dieser Konstanten nicht zu verkennen. h_2 nimmt mit der Ionenstärke immer zu. Ein Zeichen dafür, dass die Reaktion (2) trimolekular verläuft. Sie ist bimolekular für die Jodionen und monomolekular für die Kobaltkomplexe.

¹⁶⁾ In diesen und auch in den späteren Tabellen bedeuten a, b und c die Anfangskonzentrationen der Persulfat- und Jodionen bzw. des Katalysatorkomplexes. x ist die halbe mol. Konzentration des zum Reaktionsgemisch zugesetzten Thiosulfates, es wird der Kürze wegen anstatt $dx+dy$ geschrieben. t ist die zur Blaufärbung der Lösung nötige Zeit in Minuten. t Korr. bedeutet bei den blinden (ohne Thiosulfatzusatz gemachten) Versuchen die bis zur Blaufärbung der Lösung nötige Zeit in Minuten. Sie muss von t abgezogen werden. Diesbetreffend siehe: Á. v. Kiss und I. Boszányi Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289. Rec. trav. chim. 52 (1932) 434. k_1 ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1). Sie wurde bei gleichen Konzentrationsverhältnissen so bestimmt, dass der Katalysator mit einem entsprechenden Neutralsalze ersetzt wurde. Der Kürze wegen wurden die zur deren Bestimmung ausgeführten Versuche nicht wiedergegeben. Die übrigen Bezeichnungen sind ohne weiteres zu verstehen.

Tabelle 1.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	c	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,1157	5,934	0,167	0,00500	0,0100	0,00250	0,202	0,175	0,480	1,94	48,0	122
0,2315	6,134	0,67	0,00625	0,0125	0,00375	0,228	0,187	0,504	2,40	40,7	116
0,2893	4,833	0,050	0,00750	0,0150	0,00500	0,263	0,195	0,518	3,18	34,5	116
0,3472	3,883	0,033	0,00875	0,0175	0,00625	0,297	0,202	0,548	4,26	31,3	123
0,4050	3,267	0,017	0,01000	0,0200	0,00750	0,313	0,209	0,558	4,88	27,9	118
0,5208	3,167		0,01125	0,0225	0,00875	0,334	0,216	0,565	5,67	25,1	117
0,5786	2,733		0,01250	0,0250	0,01000	0,351	0,222	0,576	6,50	23,0	111
0,3581	1,300		0,01375	0,0275	0,01125	0,372	0,228	0,599	7,76	21,4	120
0,5885	1,800		0,01500	0,0300	0,01250	0,392	0,234	0,597	8,95	19,9	121
Mittel:											118

Tabelle 2.

Die c-Werte siehe bei der Tabelle 1.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,1155	4,150	0,117	0,00500	0,0125	0,208	0,180	0,561	2,35	44,9	117
0,2310	4,794	0,067	0,00635	0,0150	0,240	0,188	0,562	2,95	37,4	113
0,2890	3,883	0,050	0,00750	0,0175	0,268	0,196	0,573	3,65	32,8	113
0,3465	3,180	0,033	0,00875	0,0200	0,293	0,204	0,586	4,45	29,8	115
0,4045	2,617	0,017	0,01000	0,0225	0,316	0,212	0,645	5,72	28,7	123
0,5195	2,733		0,01125	0,0250	0,338	0,219	0,596	6,15	23,8	113
0,5780	2,433		0,01250	0,0275	0,358	0,225	0,585	6,90	21,4	112
0,6935	2,383		0,01375	0,0300	0,378	0,232	0,583	7,76	19,5	111
1,1500	3,333		0,01500	0,0325	0,399	0,238	0,580	9,00	17,9	<u>112</u>
									Mittel:	114

Tabelle 3.

Die c-Werte siehe in der Tabelle 1.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,1155	5,366	0,133	0,00625	0,0100	0,211	0,180	0,437	1,88	43,7	115
0,2310	5,834	0,067	0,00750	0,0125	0,243	0,188	0,485	2,60	38,8	119
0,2890	4,617	0,050	0,00875	0,0150	0,270	0,196	0,506	3,27	33,8	117
0,3465	3,883	0,033	0,01000	0,0175	0,295	0,204	0,502	3,85	28,7	112
0,4045	3,267	0,017	0,01125	0,0200	0,318	0,212	0,518	4,66	25,8	112
0,5195	3,150		0,01250	0,0225	0,340	0,219	0,520	5,60	23,6	113
0,5780	2,683		0,01375	0,0250	0,360	0,225	0,564	6,76	22,4	117
0,6935	2,633		0,01500	0,0275	0,380	0,232	0,551	7,60	20,0	115
1,1500	3,683		0,01625	0,0300	0,401	0,238	0,532	8,50	17,8	<u>114</u>
									Mittel:	115

Tabelle 4.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	c	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_2	h_3
0,0583	2,967	0,167	0,0050	0,010	0,00250	0,201	0,175	0,484	1,94	48,4	112
0,1166	2,267	0,067	0,0075	0,015	0,00375	0,246	0,190	0,565	3,09	37,7	117
0,1166	1,200	0,033	0,0100	0,020	0,00500	0,284	0,201	0,599	3,39	30,0	111
0,1749	1,067	0,017	0,0125	0,025	0,00625	0,318	0,208	0,640	5,76	26,1	113
0,2915	1,183		0,0150	0,030	0,00750	0,349	0,223	0,654	7,29	21,8	109
2,3310	7,167		0,0175	0,035	0,00875	0,392	0,237	0,620	9,29	17,7	109
3,4960	8,083		0,0200	0,040	0,01000	0,425	0,246	0,632	11,90	15,8	112

Mittel: 113

Tabelle 5.

a = 0,010 b = 0,020 mol.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	c	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,2205	3,067	0,050	0,00250	0,258	0,187	0,722	4,19	36,1	118
0,2205	2,600	0,050	0,00375	0,272	0,192	0,647	4,23	32,3	114
0,2756	2,900	0,033	0,00500	0,287	0,197	0,573	4,16	28,7	108
0,3308	3,043	0,033	0,00625	0,300	0,204	0,557	4,42	28,0	112
0,3308	2,733	0,017	0,00750	0,313	0,209	0,538	4,68	26,9	114
0,3859	2,867	0,017	0,00875	0,324	0,214	0,534	5,01	26,7	119
0,3859	2,650		0,01000	0,335	0,218	0,514	5,32	25,7	120
0,4409	2,850		0,01125	0,347	0,223	0,494	5,43	24,7	123
0,6867	4,200		0,01250	0,355	0,226	0,466	5,42	23,3	119

Mittel: 116

Tabelle 6.

c = 0,0025 mol.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korrr.	a	b	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,2460	12,167	0,167	0,00500	0,0100	0,202	0,175	0,478	1,93	47,8	121
0,3070	7,067	0,067	0,00750	0,0150	0,233	0,183	0,653	3,34	42,1	123
0,4298	6,160	0,050	0,01000	0,0200	0,260	0,187	0,767	4,62	38,7	128
0,4912	4,716	0,033	0,01250	0,0250	0,284	0,193	0,733	5,21	29,3	109
0,5530	3,817	0,017	0,01500	0,0300	0,327	0,199	0,768	7,19	25,6	116
									Mittel:	119
0,1157	5,834	0,167	0,00500	0,0100	0,202	0,175	0,480	1,94	40,0	122
0,1155	4,150	0,117	0,00500	0,0125	0,208	0,180	0,561	2,36	44,9	117
0,1155	5,366	0,133	0,00625	0,0100	0,211	0,180	0,437	1,88	43,7	115
0,2205	3,067	0,050	0,01000	0,0200	0,258	0,187	0,722	4,19	36,1	118
									Mittel:	118

Tabelle 7.

c = 0,0050 mol.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korrr.	a	b	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,3070	8,883	0,083	0,0050	0,010	0,238	0,180	0,516	1,52	51,6	152
0,3686	5,600	0,067	0,0075	0,015	0,264	0,187	0,618	3,83	41,3	139
0,4299	4,050	0,050	0,0100	0,020	0,287	0,193	0,696	5,05	34,8	131
0,5529	3,633	0,033	0,0125	0,025	0,309	0,199	0,743	6,28	29,7	123
0,6755	3,184	0,017	0,0150	0,030	0,327	0,208	0,785	7,52	27,8	126

Wenn die $\log k_3$ -Werte als Ordinaten und die $\sqrt{\mu}$ -Werte als Abszissen aufgetragen werden, so bekommt man Geraden mit der theoretisch erwarteten Neigung. So kann behauptet werden, dass die Reaktion (2) befolgt der Neutral-salzregel von Brönsted. Eine sehr überraschende Tatsache, wenn man bedenkt, dass wegen der ziemlich grossen Anzahl der im Reaktionsgemisch vorkommenden Ionen Nebenreaktionen stören können und der spezifischen Ioneninteraktion ein breites Gebiet vorliegt. Damit wurde auch der Mechanismus der Reaktion aufgeklärt. Es konnte gezeigt werden, dass die katalytische Wirkung der Kobaltkomplexe eine chemische oder Zwischenreaktionskatalyse ist. Die Reaktionen (1) und (2) gehen ohne gegenseitige Störungen nebeneinander vor sich. Sie üben aufeinander nur die theoretisch erwartete, normale kinetische Salzwirkung aus.

6. Die Aenderung der katalytischen Wirkung der Lösungen der Kobaltkomplexe.

Wie bekannt ändern sich die Kobaltkomplexe mit der Zeit verschiedener Weise in wässrigen Lösungen. So braucht man zu wissen, wie beeinflussen diese Aenderungen die katalytische Wirkung der Lösungen. Bis diese Frage in ihren Einzelheiten aufgeklärt wurde, müssten viele Versuche ausgeführt werden. Wie aus den Daten der Tabelle 8 zu sehen ist,¹⁷⁾ die frisch bereiteten Lösungen haben eine kleinere katalytische Wirkung als die älteren. Stark und rasch ändern sich die katalytischen Wirkungen der Chloro-Nitrato- und Carbonatokomplexe. Die beschleunigenden Wirkungen der Aquosalzlösungen ändern sich langsamer und weniger mit der Zeit. Die mitgeteilten Versuchsdaten sind besonders bei den Komplexen, die sich rasch ändern schwer zu reproduzieren. In solchen Fällen müsste man auch die Zeit der Vorbereitung der Lösungen von dem Momente an, als das Salz mit dem Wasser in Berührung gebracht wurde, berücksichtigen. Solchen Anforderungen entsprechen die mitgeteilten Versuchsdaten nicht. Es ist die wei-

¹⁷⁾ Die mitgeteilten Versuchsdaten wurden, weil der Mechanismus der Katalyse nicht bekannt ist, einfach nach der Gleichung 1 berechnet und die so gewonnenen Konstanten mit k bezeichnet.

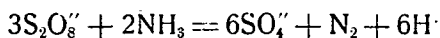
Tabelle 8.

$$a = 0,00625, b = 0,025, c = 0,0025,$$

Katalysator.	t Stunden.	k
Co (NH ₃) ₅ Cl Cl ₂	—	0,284
	1	0,287
	2	0,290
	10	0,299
	24	0,320
	480	0,388
	720	0,402
Co (NH ₃) ₅ H ₂ O Cl ₃	—	0,483
	1	0,482
	10	0,485
	24	0,487
	240	0,560
	720	0,676
Co (NH ₃) ₅ NO ₃ (NO ₃) ₂	—	0,248
	1	0,284
	3	0,311
	24	0,457
Co (NH ₃) ₅ H ₂ O NO ₃) ₃	—	0,410
	1	0,412
	24	0,415
	48	0,413
Co (NH ₃) ₄ CO ₃ ₂ SO ₄	—	0,183
	1	0,195
	5	0,210
	20	0,224

tere Frage was sind die Ursachen der Aenderung der katalytischen Wirkung.

Zerfällt das Komplex unter NH₃-Abgabe, so kann die Reaktion:



vor sich gehen.¹⁸⁾ Dass diese Reaktion nicht stöhrt, zeigen die

¹⁸⁾ Don M. Jost, J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 374.

in sauren bzw. in neutralen Lösungen gemachten Versuche (Tabelle 9). Um die kinetische Salzwirkung der Salpeter-bzw. Salzsäure zu kompensieren wurde bei den in neutralen Lösungen ausgeführten Versuchen zu Reaktionsgemisch Natriumnitrat-bzw. Kochsalzlösung in der der Säuremenge gleicher Konzentration zugegeben.

Tabelle 9.

$$a = 0,00625, b = 0,025, c = 0,0025.$$

Salz NaNO_3 oder NaCl , Saure HNO_3 oder HCl .

Katalysator	Saure	Salz	k
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \text{Cl}_3$	0,0025	—	0,478
	—	0,0025	0,472
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} \text{Cl}_2$	0,084	—	0,290
	—	0,084	0,292
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \text{NO}_3)_3$	0,0025	—	0,427
	—	0,0025	0,437
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3 (\text{NO}_3)_3$	0,0025	—	0,309
	—	0,0025	0,299

Zerfällt das Komplex in seiner wässrigen Lösung mit $\text{Co}(\text{OH})_3$ -Abscheidung, wie die $|\text{Co}(\text{H}_2\text{N})_4\text{CO}_3 |_2\text{SO}_4$ -Lösung, so hat es wenig Sinn mit der zeitlichen Änderung der katalytischen Wirkung der Lösung sich zu beschäftigen.

Tabelle 10.

$$a = 0,010, b = 0,020, c = 0,0025.$$

$$k_1 = 0,187, \sqrt{\mu} = 0,260, t_{\text{Korr.}} = 0,050.$$

t Stunden.	$\times 10^3$	t Min.	k_3	h_3
—	0,2488	3,633	32,8	109
24	0,4280	6,250	37,7	125
48	0,4298	6,167	38,7	128
480	0,2748	3,467	43,5	144
720	0,2336	2,883	44,2	147

Werden die Komplexe mit der Zeit aquotisiert, so ändern sich ihre katalytischen Wirkungen solange, bis dieser Vorgang

zum Gleichgewichte lauft. Weil aus den Ionen: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}''$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3'$ die gleichen Ionen $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}'''$ entstehen, so werden die katalytischen Wirkungen der Lösungen von $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}| \text{Cl}_2$ und $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3| (\text{NO}_3)_2$ mit der Zeit beinahe gleich mit der katalytischen Wirkung der frischen $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}| \text{Cl}_3$ - oder $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} (\text{NO}_3)_3$ -Lösungen. (Tabelle 8).

Tabelle 11.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	c	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_3	h_3
0,1244	4,817	0,167	0,0100	0,00500	0,00250	0,202	0,175	72,4	184
0,2488	5,183	0,067	0,0125	0,00625	0,00375	0,228	0,187	58,6	167
0,3110	4,067	0,050	0,0150	0,00750	0,00500	0,263	0,195	49,7	167
0,3732	3,333	0,033	0,0175	0,00875	0,00625	0,297	0,202	43,2	170
0,4354	2,867	0,017	0,0200	0,01000	0,00750	0,313	0,209	37,2	165
0,5598	2,733		0,0225	0,01125	0,00875	0,334	0,216	34,2	160
Mittel:									169

Nach den oben angeführten Versuchsdaten sind nur solche Komplexe geeignet zur Untersuchung des Mechanismus der Katalyse, deren wässrige Lösungen genug beständig sind. Als solches hat sich $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O})|\text{Cl}_3$ erwiesen. So wurde bei der Aufklärung des Mechanismus der Katalyse dieses Salz benützt.

Wie erwähnt wurde, nach sehr langem Stehen ändert sich die katalytische Wirkung der Aquosalzlösung. (Tabellen 8 bzw. 10). Bei einer 30 Tage alten Lösung fallen die k_3 -Werte mit 40% höher aus, als bei der frisch bereiteten (Tabelle 10). Diese Unterschiede bleiben auch in saurer Lösung bestehen. Wenn auch die katalytische Wirkung der Lösung gestiegen ist, bleibt der Mechanismus ihrer Wirkungsweise unverändert. Dies zeigen die konstantbleibenden h_3 -Werte. (Tabelle 11). Weil die Lösung vollständig klar bleibt und es bildet sich kein Niederschlag, so kann diese Steigerung der katalytischen Wirkung mit keiner Kolloidbildung erklärt werden. Es bleibt nicht anderes anzunehmen, es entstehen während des Altern der Lösung näher nicht bekannte, noch reaktionsfähigere Komplexe als die Aquoionen. Vielleicht sind diese Diaquotetramminionen. Um diese aufzufinden sind Versuche im Gange.

7. Über die kinetische Salzwirkung der Reaktion (2).

Die früher besprochenen Versuchsdaten machen es erwünscht, dass die kinetische Salzwirkung der Reaktion (2) etwas eingehender untersucht wird. Nach Brönsted¹⁹⁾ hängt die kinetische Salzwirkung bei derselben Reaktion von der Ladungszahl und Konzentration der Ionen der Neutralsalze ab.

Tabelle 12.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$, $x \cdot 10^3 = 0,354$, Salz = NaNO_3

Salz	t Min.	t Korr.	u.	k_1	k_3	h_3
0,200	7,716	0,083	0,519	0,282	13,7	149
0,175	7,600	„	0,495	0,268	15,7	153
0,150	7,600	„	0,469	0,250	17,5	151
0,125	7,483	„	0,441	0,237	19,4	148
0,100	7,183	„	0,412	0,228	22,1	147
0,075	6,983	„	0,380	0,217	24,4	141
0,050	6,416	„	0,346	0,208	29,4	145
0,025	6,016	„	0,308	0,195	33,6	140
0,010	5,484	0,067	0,282	0,195	39,1	143
0,005	5,050	„	0,273	0,193	42,9	<u>151</u>

Mittel: 148

Tabelle 13.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$,
 $x \cdot 10^3 = 0,2342$, Salz = MgCl_2

t Min.	t Korr.	k_1	k_3	h_3
5,000	0,083	0,280	14,8	161
4,933	„	0,273	16,1	157
4,916	„	0,266	16,9	146
4,866	„	0,259	18,0	138
4,783	„	0,248	19,9	134
4,634	0,067	0,236	22,4	129
4,367	„	0,220	26,7	132
3,984	„	0,204	33,1	137
3,567	„	0,193	40,5	148
3,400	„	0,187	44,1	<u>155</u>

Mittel: 144

Tabelle 14.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$,
 $x \cdot 10^3 = 0,3732$, Salz = HCl

t Min.	t Korr.	k_1	k_3	h_3
7,867	0,083	0,268	16,5	180
7,853	„	0,254	17,9	174
7,583	„	0,242	20,6	179
7,227	„	0,230	24,0	183
6,917	„	0,219	27,2	181
6,583	„	0,209	30,7	176
6,133	„	0,201	35,2	173
5,727	„	0,193	39,9	165
5,227	0,067	0,188	46,0	169
5,133	„	0,185	47,4	<u>167</u>

Mittel: 175

¹⁹⁾ J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. 102 (1922) 119.

Daraus folgt, dass bei gleicher Ionenstärke üben die Neutralsalze von verschiedenen Typus die gleiche Wirkung aus. Um dies zu zeigen wurden bei gleichbleibenden Konzentrationen der Reaktionskomponenten bzw. des Katalysators in den Lösugen von einigen Neutralsalze von verschiedenem Typus versuche ausgeführt. (Tabellen 12—16).²⁰⁾ Die k_1 -Werte wurden jedesmal oben erwehnter Weise bestimmt. Zu diesem Versuchen wurden so frisch bereiteten (Tabellen 12—15), wie 30 Tage alten Lösungen (Tabelle 16) des Aquosalzes benützt.

Tabelle 15.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$
 $\times 10^3 = 0,3543$, Salz = K_2SO_4

t Min.	t Korr.	k_1	k_3	h_3
9,084	0,067	0,308	5,31	57,9
9,350	„	0,296	5,12	49,7
9,467	„	0,281	6,06	52,6
9,517	„	0,262	7,74	59,0
9,617	„	0,247	8,86	59,1
9,584	„	0,231	10,5	60,5
9,067	„	0,212	14,3	88,5
8,134	„	0,198	19,7	81,4
6,500	0,050	0,190	30,3	110
6,150	„	0,187	33,4	117

Tabelle 16.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$
 $\times 10^3 = 0,2336$, Salz = $MgSO_4$

t Min.	t Korr.	k_1	k_3	h_3
6,850	0,100	0,236	7,52	82,1
6,833	„	0,233	7,89	77,1
6,763	„	0,226	8,89	77,1
6,700	„	0,222	9,59	73,1
6,583	„	0,215	10,8	72,1
6,167	0,083	0,210	13,4	77,0
5,866	„	0,200	16,2	79,8
5,083	„	0,192	22,6	93,4
4,283	„	0,187	30,1	110
4,167	0,067	0,185	32,4	114

Wie ersichtlich $NaNO_3$, HCl und $MgCl_2$ verhalten sich normal. Bei $NaNO_3$ und $MgCl_2$ stimmen die k_3 -Werte bei gleicher Ionenstärke innerhalb der Versuchsfehler miteinander überein. (Tabellen 12 und 13). Die h_3 -Werten zeigen keinen Gang, und ihre Mittelwerte stimmen miteinander sehr gut überein. Auch bei Salzsäure hat h_3 keinen Gang (Tabelle 14). Sein Mittelwert fällt aber, wegen der stärkeren katalytischen Wirkung der alten Lösung, etwas höher aus. Diese Versuche bestätigen von neuem, dass die Reaktion (2) befolgt die Neutralsalzregel von Brönsted.

²⁰⁾ In diesen Tabellen sind, um Raum zu sparen die Ionenstärken des Neutralsalzes (unter Salz) und die Ionenstärke der Lösung (unter $\sqrt{\mu}$) nur einmal (Tabelle 12) angegeben. Weil die Reihenfolge der Versuche in allen Tabellen dieselbe ist, so sind die entsprechenden Daten leicht zu finden.

Bei K_2SO_4 und $MgSO_4$ haben die h_3 -Werte einem ausgeprägten Gang. Ein Zeichen der verlangsamenden Wirkung der Sulfationen. In der Hinsicht verhält sich der besprochene Vorgang, wie die Reaktion der Ferri- und Jodionen.²¹⁾ Dies kann damit erklärt werden, dass die Sulfationen lagern sich an die Kobaltkomplexe an und so stehen sie den Jodionen in Wege.

Diese Versuchsergebnisse könnten noch durch die Untersuchung von anderen Neutralsalzen ergänzt werden. Wesentlich neues könnte man aber auch von diesen Versuchen kaum erwarten. So haben wir diese mühsame Arbeit nicht unternommen.

8. Beschleunigende Wirkung und Ladungszahl der Ionen.

Weil der Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und chemischer Konstitution nicht bekannt ist, so können wir nicht voraus sagen wie gross ist die katalytische Wirkung eines Komplexes von bekannter chemischer Zusammensetzung. Zur beantwortung dieser Frage scheinen die Kobaltkomplexe

Tabelle 17.

$a = 0,00625$, $b = 0,025$, $Kat = 0,0005$ oder $0,0025$ mol.

Katalysator.	Ladungsz.	k(0,0005)	k(0,0025)
$Co(NH_3)_5Cl Cl_2$	+ 2	0,180	0,287
$Co(NH_3)_5Cl (NO_3)_2$	+ 2	0,185	0,280
$Co(NH_3)_4CO_3 _2SO_4$	+ 1	0,164	0,184
$Co(NH_3)_4(H_2O)_2 _2(SO_4)_3$	+ 3	0,162	—
$Co(NH_3)_5H_2O Cl_3$	+ 3	0,234	0,483
$Co(NH_3)_5H_2O (NO_3)_3$	+ 3	0,204	0,410
$Co(NH_3)NO_3 (NO_3)_2$	+ 2	0,190	0,310
$K_3Co(CN)_6$	— 3	0,152	0,155
$K_3Co(C_2O_4)_3$	— 3	0,158	0,165
$CoCl_2$	+ 2	0,163	0,170
$CuSO_4$	+ 2	0,750	3,35
$K_3Cu(CN)_4$	— 3	0,159	0,163
$FeCl_3$	+ 3	1,67	10,1
$K_3Fe(CN)_6$	— 3	0,156	0,158
$K_2Fe(CN)_5NO$	— 2	0,158	0,159
$K_3Fe(SCN)_6$	— 3	4,09	—
—	—	0,152	0,158

wegen ihrer Beständigkeit und stark variablen Zusammensetzung besonders geeignet zu sein. Deswegen haben wir die Unter-

²¹⁾ A. v. Kiss und I. Bossányi, Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289.

suchungen mit diesen Stoffen angefangen. Wegen der beobachteten raschen und starken Aenderung der katalytischen Wirkung der Lösungen der Komplexe müssten diese Versuche unterbrochen werden. So lange nicht aufgeklärt ist, wie ändern sich die Komplexe in ihren wässrigen Lösungen und wie gross ist die katalytische Wirkung ihrer Umwandlungsprodukte, hat es wenig sinn diese Versuche fortzusetzen. So sehen wir diesmal von der Besprechung der jetzigen diesbetreffenden Versuchsmaterials ab. Wir möchten noch ganz kurz streifen, wie beeinflussen die Anzahl bzw. der Vorzeichen der elektrischen Ladungen die katalytische Wirkung der Komplexe.

In der Lösung von elektrisch neutralen Molekülen kann man annehmen, dass die Verteilung der Molekeln überall in der Lösung gleich ist. In Elektrolytlösungen wird aber die Konzentration der Ionen in der nächsten Nähe eines entgegengesetzt geladenen Ions grösser, als in den übrigen Teilen der Lösung. Dieser Umstand kann aus statistischen Gründen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die Konzentrationen der Ionen um ein anderes Ion können nach der von Bjerrum²²⁾ angegebenen Formel mit gewisser Annäherung berechnet werden. Sollte allein dieser Umstand die katalytische Wirkung der Komplexe beeinflussen, so wäre die beschleunigende Wirkung der gleichmal geladenen Komplexe gleich. Dies trifft nach den Versuchsdaten der Tabelle 17 nur sehr angenähert zu.²³⁾ Weiterhin sollen die beschleunigende Wirkungen der einz bis dreimal positiv geladenen Komplexe sich verhalten wie 1 : 6 : 36. Dies wird von den mitgeteilten Versuchsdaten nicht bestätigt.²⁴⁾ Die Ursache davon, dass

²²⁾ N. Bjerrum, Z. phys. Chem. 106 (1923) 219.

²³⁾ Alle mitgeteilten Versuche wurden mit frisch betreteten Lösungen ausgeführt. Der Zersetzungsgrad der Komplexe ist aber nicht bekannt, so weiss man nicht in welchem Masse sind die mitgeteilten Grössen an des betreffende Salz charakteristisch. Weil der Mechanismus der Katalyse bei allen untersuchten Katalysatoren nicht bekannt ist, so wurden die Versuchsdaten der Einheitlichkeit halber nach der Formel 1 berechnet. An die Konzentrationen der Katalysatoren weisen die, nach k, in Klammer gesetzten, Zahlen hin. Zum Vergleich sind zuletzt die Geschwindigkeitskonstanten der unkatalysierten Reaktion, bei gleichen Konzentrationsbedingungen, angegeben.

²⁴⁾ Andererseits sind aber Andeutungen dafür, dass die katalytische Wirkung der dreimal geladenen $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ -Ionen viel stärker ist, als

beeinflussen die im Komplex koordinativ gebundenen verschiedenen Radikale in dem Maße die Bildungsweise des Valenzelektrons, dass die Wirkung der Ladungszahldifferenz verdeckt wird. Zahlenmässig sind uns die beiden Wirkungsweisen einstweilen nicht bekannt. Dies aufzuklären ist die Aufgabe der weiteren Forschung.

Dass aber der Vorzeichen bzw. die Ladungszahl beeinflussen sehr stark die katalytischen Wirkungen der Komplexe, zeigen die Daten der Tabelle 17. Die starken katalytischen Wirkungen der Kupfer- und Eisenionen verschwinden vollständig bei ihren negativ geladenen Komplexen. Auch bei den Kobaltkomplexen hören ihre katalytischen Wirkungen auf, wenn sie negative Ladungen bekommen. Es giebt aber Ausnahmen. So hat das negativ geladene $\text{Fe}(\text{SCN})_6^-$ -Ion noch stärkere katalytische Wirkung, als das Ferriion. Schon diese mangelhafte Versuchsdaten weisen darauf hin, dass der Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und chemischer Konstitution bei den Kobaltkomplexen, wegen der Mitwirkung der beiden Faktoren sehr verwickelt sein wird. Es sind in der Richtung Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

Es wird der Mechanismus der durch Kobaltkomplexen katalysierten Persulfat-Jodionenreaktion gegeben und es werden die Konstanten der Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen gemessen.

Es wird gezeigt, dass die gemessenen Reaktionen befolgen der Neutralsalzregel von Brönsted.

Es werden die zeitlichen Aenderungen der katalytischen Wirkungen der Kobaltkomplexlösungen behandelt.

Es wird hingewiesen an den Zusammenhang zwischen beschleunigende Wirkung und Ladungszahl der Ionen.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller Fonds, wegen der Unterstützung der Arbeit danken.

Szeged (Ungarn), 2. Chem. Inst. d. Univ. März. 1932.

der zweiwertigen $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$ -Ionen. Die bisherigen Versuchsdaten scheinen nämlich darauf hinzuweisen, dass in der Chlorosalzlösung wird die katalytische Wirkung vorwiegend durch die Aquoionen ausgeübt. Weil diese Versuchsergebnisse noch gewisser Kontrolle bedürfen, wurden sie diesmal nicht ausführlicher besprochen.