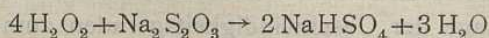


die Tetrathionatbildung aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vernachlässigt werden kann. Wird unter diesen Umständen von der Konstanzhaltung der  $\text{H}^+$ -Ionen abgesehen, so vollzieht sich die Sulfatbildung positiv autokatalytisch nach der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{dy}{dt} = \left\{ 1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \left[ [\text{H}^+]_0 + \frac{y}{4} \right] \right\} [\text{MoO}_3] \left[ (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - \frac{y}{8} \right],$$

wenn  $[\text{H}]_0$  die Anfangskonzentration an  $\text{H}^+$ -Ionen bedeutet und die durch die Reaktion gebildete Säure als vollkommen dissoziiert angesehen werden darf. Da nun aber diese letztere Voraussetzung bei Bisulfat, das sich gemäß der Bruttogleichung



bildet, nicht erfüllt ist, andererseits sein Dissoziationsgrad in der Reaktionslösung einer durchsichtigen Berechnung nicht wohl zugänglich ist, so empfiehlt es sich, auch die veränderliche  $\text{H}^+$ -Konzentration bei Zusatz von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{CH}_3\text{COONa}$  durch den Dissoziationszustand dieses Gemisches zu definieren. Dann lautet die Geschwindigkeitsgleichung, bei ausschließlicher Bildung von Sulfat,

$$\frac{dy}{dt} = \left\{ 1 \cdot 5 \cdot 10^3 + 3 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot k \frac{(\text{CH}_3\text{COOH}) + \frac{y}{4}}{\alpha \left[ (\text{CH}_3\text{COO Na}) - \frac{y}{4} \right]} \right\} \cdot [\text{MoO}_3] \left[ (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - \frac{y}{8} \right],$$

wenn wieder die rund geklammerten Größen die Anfangskonzentrationen bedeuten,  $\alpha$  der Dissoziationsgrad des Acetats und  $k$  die Dissoziationskonstante der Essigsäure ( $1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ ) ist. Die Integration dieser Differentialgleichung unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen  $t = 0$ ,  $y = 0$  gibt