

Über die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Eisensalze.

Von

Eugen Spitalsky und N. Petin.

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

(Eingegangen am 30. 7. 24.)

1. Der Gegenstand der Untersuchung.

In den Arbeiten über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze wurde seinerzeit von Spitalsky¹⁾ experimentell nachgewiesen, dass hier ein Fall einer echten homogenen Katalyse vorliegt. Andererseits hat sich bei dieser idealen homogenen Katalyse ein äusserst komplizierter kinetischer Verlauf erwiesen.

Es wurde nun eine systematische Untersuchung der katalytischen Zersetzung eines und desselben Substrates — des Wasserstoffsperoxyds durch verschiedene Stoffe unternommen und zwar nicht in der Weise, wie es bis jetzt meistens geschah, indem man von einer chemischen Reaktion ein Stück herausgriff, wo bei gewissen Bedingungen die Reaktion am einfachsten und plausibelsten verläuft (nach einer bestimmten Ordnung), sondern im ganzen Intervall unter dem Einfluss verschiedener Faktoren und hauptsächlich der H' - bzw. OH' -Ionenkonzentration.

Auf diese Weise soll sich das experimentelle Material verschaffen lassen, welches es eventuell erlauben würde, den Zusammenhang zwischen dem Einfluss verschiedener Faktoren auf die Bildungs- und Zersetzungsbedingungen der katalytischen Zwischenprodukte einerseits

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 184 (1907); **56**, 72 (1907); **69**, 179 (1910); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1085 (1910); Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3187 (1911).

und auf den kinetischen Verlauf der katalytischen Reaktion bei verschiedenen Katalysatoren andererseits festzustellen.

Die vorliegende Arbeit ist nun ein Glied in der obenerwähnten vergleichenden Untersuchung und bezieht sich auf den speziellen Fall der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Eisensalze.

Es sind inzwischen einige Arbeiten erschienen¹⁾, welche zum Teil denselben Gegenstand betreffen, die Publikation unserer Resultate aber nicht überflüssig machen und zwar erstens aus dem schon oben erwähnten Grunde, dass diese Arbeiten nur ein Stück der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds durch Eisensalze behandeln, und zweitens weil z. B. Bertalan in seiner Arbeit zu den Schlüssen kommt, welche mit unserer Untersuchung nicht übereinstimmen.

Die bekanntlich zu den mannigfachsten katalytischen Reaktionen befähigten Eisensalze sind schon mehrmals als Katalysatoren bei den Reaktionen des Wasserstoffsperoxyds mit verschiedenen Stoffen untersucht worden. Es genügt hier auf die Arbeit von Brode²⁾ hinzuweisen, in welcher er bei der Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Jodkalium zeigte, dass die Eisensalze diese Reaktion beschleunigen.

Aber auch in bezug auf die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in Wasser und Sauerstoff ist die beschleunigende Wirkung der Eisensalze, die ja bekanntlich bei der technischen Darstellung des Wasserstoffsperoxyds eine so grosse und dabei schädliche Rolle spielt, seit Thenard³⁾ mehrfach der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen.

So wurde von Bredig und Müller von Berneck⁴⁾ in ihrer bekannten Arbeit über die Platinkatalyse des Wasserstoffsperoxyds die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Eisenverbindungen unter anderem untersucht und gezeigt, dass dieselbe durch die Säuren gehemmt wird. Andererseits und hauptsächlich in bezug auf die induktive Oxydation der Eisenoxydulsalze durch Wasserstoffsperoxyd und auch in Gegenwart von Jodionen ist das Verhalten der Eisensalze von Mancho^t und Wilhelms⁵⁾ ausführlich untersucht worden.

1) Jos. v. Bertalan, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 328 (1920); Van L. Bohnson, Journ. Phys. Chem. **25**, 19 (1920); s. auch J. Duclaux, Bull. Soc. Chim. de France (4) **31**, 961 (1922); Journ. de Chem. phys. **20**, 18 (1923); G. Lemoine, Compt. rend. **162**, 702 (1916); J. Clerens, Bull. Soc. Chim. de France (4) **33**, 280 (1923).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 257 (1901).

3) „Traité de chimie élémentaire théorique et pratique.“ Bruxelles, 1829. Tom. 1, p. 205.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 258 (1899).

5) Berl. Ber. **34**, 2479 (1901).

Es sind aber in diesen Arbeiten ebenso wie in den ihnen folgenden Arbeiten von Loevenhart und Kastle¹⁾, von Duclaux²⁾, von Fischer und Brieger³⁾ und von Mummery⁴⁾ die grundlegenden Fragen der Eisenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds ungelöst geblieben und zwar schon die Frage, ob die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Eisensalze eine homogene oder eine heterogene Katalyse ist⁵⁾.

Noch weniger bestimmt bleibt die Frage über das vermeintliche Zwischenprodukt der Eisenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds. Während nun Manchot und Wilhelms⁶⁾ aus ihrer Arbeit glauben schliessen zu können, dass das Eisenpentoxyd eben als Zwischenprodukt bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds funktioniert, kommt Bertalan⁷⁾ zu dem Schluss, dass die Katalyse der Wasserstoffsperoxydzersetzung eigentlich durch intermittierenden Übergang des Eisenoxyduls in Eisenoxyd und umgekehrt verläuft; und in allerletzter Zeit kommen Bohson und Robertson⁸⁾ aus ihren Messungen der Absorptionsspektren zu der Annahme der Ionen FeO_4' , und Goard und Rideal⁹⁾ aus ihren potentiometrischen Untersuchungen zu der Annahme verschiedener Zwischenprodukte in neutraler und saurer Lösung und zwar von Fe_2O_3 in neutraler und H_2FeO_4 in saurer.

2. Über die Methodik.

Es kamen bei uns nur die einfachen Eisensalze zur Untersuchung, weil die komplexen Salze der Cyanwasserstoffsäure nach den Arbeiten von Kistiakowsky¹⁰⁾ und Haber¹¹⁾ ein komplizierteres Verhalten wegen der Lichtempfindlichkeit erweisen. Von einfachen Salzen ist haupt-

1) Amer. Chem. Journ. **29**, 397 (1903).

2) Compt. rend. **145**, 802 (1907); **146**, 120 (1908); Bull. Soc. Chim. de France **4**) **31**, 961 (1922); Journ. de Chim. physique **20**, 18 (1923).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 582 (1912); **80**, 412 (1912).

4) Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 889 (1913).

5) S. auch W. Spring, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) **30**, 32 (1895); G. Lemoine, Compt. rend. **162**, 702 (1916); J. Clerens, Bull. Soc. Chim. de France (4) **33**, 280 (1923).

6) Loc. cit. (S. 162). S. auch W. Manchot, Lieb. Ann. **325**, 120 (1902).

7) Loc. cit. (S. 162).

8) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2493 (1923).

9) Proc. Roy. Soc. London, Serie A. **105**, 148.

10) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 431 (1900).

11) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 846 (1905). Siehe auch A. S. Loevenhart und J. H. Kastle, loc. cit. (S. 163); M. Prud'homme, Bull. Soc. Chim. Paris (13), **29**, 1010 (1903); J. Amann, Zeitschr. f. physik. Chemie und Ind. d. Kolloide **8**, 11 (1910).

sächlich Eisensulfat untersucht worden. Es wurde natürlich das grösste Gewicht auf die peinlichste Reinheit aller Präparate und auf die sorgfältigste Ausführung der zuverlässigsten analytischen Methoden gelegt.

Was nun die Untersuchung des kinetischen Verlaufes der Reaktion anbelangt, so wurde derselbe durch genaue Messungen der entwickelten Sauerstoffvolumen verfolgt. Dies geschah in dem schon früher allgemein beschriebenen Apparat von Walton-Spitalsky¹⁾, wobei auch in diesem Falle alle Vorsichtsmassregeln zur Vermeidung irgend welcher Unstimmigkeiten zwischen dem tatsächlichen kinetischen Verlauf der katalytischen Reaktion und der Entwicklungsgeschwindigkeit des Gases vorgenommen wurden und andererseits durch spezielle vergleichende Versuche, in welchen die Wasserstoffsperoxydmenge in dem Reaktionsgemisch durch $KMnO_4$ sehr genau bestimmt wurde, jede Möglichkeit irgend welcher Einwände gegen die obenerwähnte gasometrische Methode weggeschaffen worden war²⁾.

Dort, wo die katalytische Reaktion, wie z. B. in stark sauren Lösungen sehr langsam verläuft, so dass ihre gasometrische Verfolgung nicht mehr bequem und dabei umständlich wird, wurde die Geschwindigkeit durch die Titration des Wasserstoffsperoxyds mit Kaliumpermanganat bestimmt. Da die genaue Entnahme einer quantitativen Probe von einer Flüssigkeit, die fortwährend Gas entwickelt, gewisse Schwierigkeiten macht, so wurde dies auf die Weise gemacht, wie es schon früher von Spitalsky³⁾ beschrieben worden war.

In allen Fällen wurde der mögliche Einfluss der Glaswände auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds durch Anwendung von Kölbchen aus bestem Jenaerglas oder dabei noch durch Überziehung der Glaswände mit einer Schicht von sehr reinem Paraffin beseitigt.

Es seien hier die abgekürzten Bezeichnungen angeführt, die weiter unten gebraucht werden.

C_{Fe} oder C_{FeSO_4} = Konzentration des Katalysators in Grammatomen Eisen im Liter der Reaktionslösung.

$C_{H_2SO_4}$ = Konzentration der Schwefelsäure in Äquivalenten pro Liter.

$C_{H_2SO_4}$ korrigiert = Konzentration der Schwefelsäure nach Abzug der für die Oxydation der Ferroionen verbrauchten Menge.

¹⁾ G. Bredig und Walton, Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 185; E. Spitalsky, loc. cit. (S. 162).

²⁾ Vgl. E. Riesenfeld, Ber. **41**, 2826 und E. Spitalsky, Ber. **43**, 3187 (1911).

³⁾ Loc. cit. (S. 161).

$C_{H_2O_2}$ = Konzentration des Wasserstoffsuperoxyd in Gramm-äquivalenten im Liter.

$C_{H_2O_2}$ korrigiert = Dieselbe unter Abzug der für die Oxydation der Ferroionen verbrauchten Menge.

$\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}}$ = Verhältnis der zu dem Reaktionsgemisch hinzugesetzten Alkalimenge in Äquivalenten zu der Konzentration des Eisens.

t = Zeit in Minuten.

$K = 0.4343 K_1 \cdot 10^4$ = Die nach der Gleichung erster Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Mittelwert K = Die Mittelwerte der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten. Die in den Tabellen angegebenen Mittelwerte entsprechen den Mittelwerten von allen tatsächlich beobachteten einzelnen Werten, welche in den Tabellen wegen des Platzmangels nur teilweise angeführt sind.

3. Die Frage nach der Koexistenz der Ferroionen und des Wasserstoffsuperoxyds.

Wegen der grösseren Reinheit der Eisenoxydulsalze im Vergleich zu Eisenoxydsalzen fanden wir es für bequemer, vom reinen Ferrosulfat auszugehen. Es entstand aber dabei die Frage nach dem chemischen Verhalten des zweiwertigen Eisens gegen Wasserstoffsuperoxyd und nach dem kinetischen Verlauf seiner Oxydation zu dreiwertigem Eisen, da dieser Oxydationsvorgang eventuell kinetische Komplikationen mit sich bringen könnte. Diese Frage hatte auch selbständiges Interesse, da von Manchot und Wilhelms in ihrer obenerwähnten Untersuchung¹⁾ nachgewiesen war, dass die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd mit einer induktiven Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds verbunden ist und nicht bis zum Ende verläuft, indem, wie Manchot behauptet, das zweiwertige Eisen in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung existenzfähig ist. Es ist dann auch von Kistiakowsky²⁾ gezeigt worden, dass unter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd die komplexen Eisensalze der Cyanwasserstoffsäure an und für sich und unter dem Einfluss von Licht zu Eisenoxydul zum Teil reduziert werden.

¹⁾ Loc. cit., S. 162; siehe auch M. Prud'homme, loc. cit., S. 163; Joach. Sperber, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie und Pharm. 51, 166.

²⁾ Loc. cit. S. 163.

Andererseits ist von Spitalsky bei der Katalyse des Wasserstoff-superoxyds durch Chromsäure ein Fall eines echt kinetisch-dynamischen Gleichgewichtes zwischen dem sechs- und dreiwertigen Chrom experimentell nachgewiesen worden. So war es nicht ausgeschlossen, dass wir auch in unserem Falle mit einem Gleichgewichtszustand zwischen dem zwei- und dreiwertigen Eisen während der Katalyse zu tun haben.

Es war die Tatsache der Unvollständigkeit der Oxydation des zweiwertigen Eisens durch Wasserstoffsuperoxyd, auf welcher dann später Bertalan die Behauptung über den Verlauf der Katalyse durch den intermediären Übergang des Eisenoxyduls zu dem Oxyd und umgekehrt baut, von Manchot und Wilhelms seinerzeit dadurch festgestellt worden, dass sie zu einer Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz enthaltenden sich zersetzenden Lösung die Lösung von rotem Blutlaugensalz zusetzten und die Bildung eines blauen Niederschlages beobachteten. Diese Versuche von Manchot und Wilhelms wurden nun von uns wiederholt, und die Bildung eines blauen Niederschlages auch tatsächlich beobachtet. Die entsprechend variierte Untersuchung führte uns aber schliesslich zu dem Resultat, dass die Beobachtung von Manchot und Wilhelms doch auf einem Missverständnis beruht und dass von der Koexistenz des zweiwertigen Eisens und des Wasserstoff-superoxyds in der Lösung während längerer Zeit nicht die Rede sein kann.

Dieses Missverständnis besteht nämlich darin, dass die Anwendung des Blutlaugensalzes zum Nachweis des Eisenoxyduls in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nicht zulässig ist, indem, wie schon von Kistiakowsky¹⁾ gezeigt worden war, das rote Blutlaugensalz durch das Wasserstoffsuperoxyd zu dem Eisenoxydulsalz reduziert wird, so dass Manchot und Wilhelms, indem sie glaubten, die Bildung des Niederschlages von Turnbuls Blau zu beobachten, in der Tat die ebenso unlösliche Verbindung zwischen dem Eisenoxyd und dem reduzierten Blutlaugensalz — Berliner Blau vor sich hatten. Auf die Möglichkeit der teilweisen Reduktion des Blutlaugensalzes durch Wasserstoffsuperoxyd weist übrigens Manchot selbst in einer andern Arbeit hin²⁾.

Wir haben uns überzeugen können, dass man denselben Effekt erreicht, wenn man zu einer Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Blutlaugenlösung nicht Eisenoxydul, sondern Eisenoxydsalz zusetzt, so dass die Reaktion von Blutlaugensalz jedenfalls als kein Beweis dafür gelten

¹⁾ Loc. cit., S. 163.

²⁾ W. Manchot, Lieb. Ann. 325, 120 (1902).

kann, dass das zweiwertige Eisenion in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd existenzfähig ist.

Wir haben uns nun weiter auch auf andere Weise überzeugt, dass das Wasserstoffsperoxyd das zweiwertige Eisen vollständig zu dem dreiwertigen Eisen oxydiert. Sollte nun in der Tat dieses kinetisch-dynamische Gleichgewicht zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen existieren, dann wird man nach vollständiger Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds das Eisen in beiden Oxydationsformen zurückbleibend finden, wie es z. B. der Fall bei dem von Spitalsky untersuchten Chromgleichgewicht gewesen ist. Da nun die Empfindlichkeit der Reaktion von Kaliumpermanganat auf Eisenoxyd nach Schönbein¹⁾ ebenso gross, wie die des Blutlaugensalzes ist, so wird man durch Kaliumpermanganat das übrig gebliebene Eisenoxydul immer nachweisen können.

Die von uns zu diesem Zweck speziell angestellten Versuche haben nun gezeigt, dass das zweiwertige Eisen durch das Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung jedenfalls vollständig oxydiert wird, und dass von einem Gleichgewichtszustand zwischen dem zwei- und dreiwertigen Eisen nach Ablauf der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds ebenso wie wahrscheinlich auch während dieser katalytischen Zersetzung nicht die Rede sein kann. Es erscheint dadurch Bertalans Annahme über die vermittelnde Rolle des intermettierenden Ferro-Ferri-Überganges bei der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds sehr unwahrscheinlich.

4. Einteilung der kinetischen Untersuchung.

Es scheint uns angemessen zu sein, die Beschreibung in vier Gebiete zu teilen und zwar:

1. von sehr stark sauren bis schwachsauren Lösungen, wo noch keine Bildung irgendwelcher Niederschläge wegen der Hydrolyse der Eisensalze da ist, und die Reaktion jedenfalls als homogen verlaufend aussieht,

2. von schwachsauren bis schwachalkalischen Lösungen, wo es zur Bildung gelber Niederschläge von basischen Eisensalzen kommt,

3. von schwach alkalischen bis stark alkalischen Lösungen, wo ein rotbrauner Niederschlag von Eisenhydroxyd gebildet wird, und

4. in sehr stark alkalischen Lösungen, wo die Reaktion wieder augensichtlich homogen verläuft.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 79, 67 (1860).

5. Die Katalyse in stark sauren Lösungen.

Der kinetische Verlauf der Oxydation der Ferro- zu Ferriionen.

Was nun das erste Gebiet anbelangt, so ist es schon früher am meisten untersucht worden und bildet auch den Gegenstand der inzwischen erschienenen Arbeiten von Bertalan, Duclaux und von Bohannon¹⁾.

Wir werden hier deshalb unsere Resultate, sofern sie nicht im Widerspruch mit den erwähnten Arbeiten stehen, nur ganz kurz rekapitulieren und nur diejenigen Fragen hervorheben, welche von den genannten Autoren nicht speziell behandelt worden und vom Standpunkte unserer Untersuchung besondere Bedeutung haben.

Im Zusammenhang mit der schon oben von uns bewiesenen vollständigen Oxydation des zweiwertigen Eisens durch H_2O_2 entstand die Frage, wie diese Oxydation des Eisenoxyduls durch Wasserstoffsuperoxyd kinetisch verläuft und ob sie sich nicht auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds überlagert und dieselbe dadurch verwickelt.

Je nachdem ob die vermeintlich langsam verlaufende Oxydation des zweiwertigen Eisens durch Wasserstoffsuperoxyd mit einer induktiven Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, d. h. mit verstärkter Sauerstoffentwicklung verbunden ist, oder nicht, wird man eine Änderung der Geschwindigkeitskurven erwarten dürfen, wenn man eine und dieselbe Reaktion, einmal durch die Messung der entwickelten Sauerstoffvolumina, das andere Mal durch die titrimetrische Bestimmung des noch unverändert gebliebenen Wasserstoffsuperoxyds verfolgen wird. Ebenso müssen sich die Geschwindigkeitskurven unterscheiden, ob man aus Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalz ausgehen wird.

Um dies zu prüfen wurden vergleichende Versuche angestellt, in welchen bei gleichen Gesamtkonzentrationen des Eisens, sowie der Säure und des H_2O_2 die Oxydationsstufe des Eisens einerseits und die Messungsmethode der Geschwindigkeit andererseits variiert wurden.

Um diese speziellen Versuche möglichst beweiskräftig zu machen, wurden sie absichtlich in möglichst stark saurer Lösung durchgeführt, wo die vermeintlich langsam verlaufende Oxydation des zweiwertigen Eisens durch das Wasserstoffsuperoxyd am langsamsten verlaufen müsste. Damit aber der kinetische Verlauf der Reaktion doch bequem verfolgbar ist, musste dann die Gesamtkonzentration des Eisens entsprechend viel grösser und andererseits, um die Unterschiede in der zu jedem

¹⁾ Loc. cit., S. 162.

Moment verbrauchten Menge des Wasserstoffsperoxyds möglichst bemerkbar zu machen, musste natürlich die Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds entsprechend klein genommen werden.

Tabelle 1.

Unabhängigkeit des kinetischen Reaktionsverlaufes von der ursprünglichen Oxydationsstufe des Katalysators und von der kinetischen Messmethode.

Nr. des Versuchs	Messmethode	Oxydationsstufe des Katalysators	C_{Fe} atom.	$C_{H_2SO_4}$ korr.	$C_{H_2O_2}$ korr.	Mittelwert K
122	titrim.	Ferrosalz	0.07485	1.862	0.3583	4.43
123	"	"	0.07485	1.862	0.2962	4.83
121	"	Ferrisalz	0.07485	1.862	0.3270	4.51
108	gasom.	Ferrosalz	0.07485	1.862	0.2103	4.92
118	"	Ferrisalz	0.07485	1.862	0.3177	4.69

Auch die Einzelwerte der Konstanten, die hier der Kürze wegen nicht angeführt sind, zeigten bei verschiedenen Versuchen einen vollständig analogen Verlauf, und es ergeben also diese Versuche, dass die Oxydation in der Tat gleich nach dem Zusammenmischen der Reaktionskomponente sehr schnell verläuft und dann während der weiteren Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds keine Komplikationen der Katalyse hervorruft.

Die Frage nach dem Einfluss der vorherigen Hydrolyse des Eisensalzes.

Es wurde noch die Frage experimentell untersucht, ob nicht in Reaktionslösungen infolge der eventuell langsam verlaufenden Hydrolyse der Eisensalze unumkehrbare Veränderungen stattfinden, welche sich in der katalytischen H_2O_2 -Zersetzung kinetisch äussern. Die Feststellung eines solchen Einflusses würde für die Entscheidung der Frage über den tatsächlichen Katalysator des H_2O_2 und über die vermeintliche Rolle des kolloidalen Eisenhydroxyds von Bedeutung sein.

Zu diesem Zwecke wurden spezielle kinetische Versuche in der Weise angestellt, dass die Katalysatorlösung bei derselben Verdünnung, bei welcher sie auf ihre katalytische Wirkung kinetisch untersucht werden sollte, vorher sich selbst überlassen und dann noch, um die Hydrolyse zu beschleunigen, einer Erhitzung auf 100° auf dem Wasserbade ohne jeglichen Wasserverlust unterworfen wurde (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Unabhängigkeit des kinetischen Reaktionsverlaufes von der vorherigen Hydrolyse des Eisensalzes.

$C_{Fe^{+++}} = 0.01502$ atom.; $C_{H_2SO_4} = 0.03573$ norm.; $C_{H_2O_2} = 0.2534$ norm.

Versuch Nr.	Reaktionsbedingungen	Mittelwert K
53	Reaktionslösung ohne H_2O_2 blieb vor dem Versuche 2 Stunden bei 100° und dann 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen	37.0
54	Ebenso wie in Versuch 53	36.6
55	Reaktionslösung blieb vor dem Versuche 2 Tage bei Zimmertemperatur (ohne Erwärmung) stehen. Vgl. auch den Versuch 42 in der Tabelle 3.	37.4

Es zeigt sich also, dass sogar zweistündiges Erhitzen auf 100° keine solche Änderung in dem Zustande des Eisensalzes hervorruft, welche durch Zusatz frischen H_2O_2 nicht behoben werden könnte, so dass die Katalyse schliesslich praktisch unabhängig von der Vorgeschichte des Katalysators ist.

Die wiederholte Wirkung des Katalysators. — Die Echtheit der Katalyse.

Ob sich der Zustand des Katalysators während der Katalyse selbst nicht ändert, ob wir also in diesem Falle eine echte Katalyse vor uns haben oder nicht, darüber entscheiden spezielle kinetische Versuche, wovon einige Beispiele in der Tabelle 3 angeführt sind.

Es lässt sich nämlich auch in diesem Falle die Methode anwenden, welche Spitalsky früher bei der Chromsäurekatalyse zum Beweis der Umkehrbarkeit der Katalysatorveränderungen mit Erfolg gebraucht hatte. Es besteht diese Methode in der tatsächlichen experimentellen Prüfung der grundlegenden Eigenschaft der echten Katalyse, dass nämlich eine und dieselbe kleine Menge des Katalysators unbegrenzte Mengen Substanz zur Reaktion bringen kann, ohne selbst verbraucht zu werden. Diese allgemein bekannte Bedingung muss aber insofern präzisiert werden, dass ein echter Katalysator bei mehrmaliger Wirkung auch immer einen und denselben kinetischen Verlauf, sei er einfach oder kompliziert, aufweisen muss. Es wurden von uns in diesem Falle die Versuche so angestellt, dass jedesmal, wenn die katalytische Reaktion ganz am Ende war, eine frische Portion konzentrierter H_2O_2 -Lösung zugesetzt

Tabelle 3.
Identität des kinetischen Reaktionsverlaufes bei der wiederholten Wirkung des Katalysators.

Versuch Nr.		Mittelwert K
a) Erstmalige Wirkung des Katalysators.		
38	$C_{Fe} = 0.01638$ atom., $C_{H_2SO_4} = 0.03998$ norm., $C_{H_2O_2} = 0.3929$ norm.	36.1
40	Ebenso wie in Versuch 38	36.4
b) Die Wirkung desselben Katalysators zum zweitenmal.		
42	Zu dem Reaktionsgemisch nach Beendigung des Versuchs 40 frisches H_2O_2 zugesetzt, so dass $C_{Fe} = 0.01502$ atom., $C_{H_2SO_4} = 0.03573$ norm. und $C_{H_2O_2} = 0.2002$ norm.	36.7
43	Eben solche Behandlung des Reaktionsgemisches nach Versuch 38 $C_{H_2O_2} = 0.2742$ norm.	36.8
46	Parallelversuch. Frische Katalysatorlösung derselben Konzentration, wie in Versuch 42 und 43 $C_{Fe} = 0.01502$ atom., $C_{H_2SO_4}$ korr. = 0.03573 norm., $C_{H_2O_2}$ korr. = 0.2870 norm.	36.9
c) Die Wirkung desselben Katalysators zum drittenmal.		
44	Zu dem Reaktionsgemisch nach Beendigung des Versuchs 42 wieder frisches H_2O_2 zugesetzt, so dass $C_{Fe} = 0.01386$ atom., $C_{H_2SO_4}$ korr. = 0.03299 norm. und $C_{H_2O_2} = 0.2532$ norm.	37.1
52	Parallelversuch. Frische Katalysatorlösung derselben Konzentration, wie in Versuch 44 $C_{Fe} = 0.01386$ atom., $C_{H_2SO_4}$ korr. = 0.03299 norm. und $C_{H_2O_2}$ korr. = 0.2762 norm.	36.2

und die Kinetik wieder untersucht wurde. Es wurde dabei die durch Zusatz konzentrierter H_2O_2 -Lösung hervorgerufene Verdünnung des Katalysators mit berücksichtigt und zwar durch Parallelversuche, in welchen das Eisensalz bei genau derselben Verdünnung zum erstenmal reagierte.

Es zeigen die in der Tabelle 3 angeführten Versuche; dass der kinetische Reaktionsverlauf unabhängig davon ist, ob der Katalysator zum erstenmal reagiert oder schon ein- oder zweimal das H_2O_2 zersetzt hat.

Genau dieselben Verhältnisse wurden von uns bei anderen Konzentrationen des Katalysators und Säure beobachtet, so lange die Reaktionslösung noch stark sauer bleibt.

Kinetische Unabhängigkeit von der Anfangskonzentration des H_2O_2 .

Was den kinetischen Reaktionsverlauf selbst in diesem sauren Gebiete anbelangt, so ist er ein ziemlich einfacher und zwar lässt sich in Übereinstimmung mit dem Befunde anderer Autoren durch eine Gleichung erster Ordnung ungefähr wiedergeben.

Allerdings ist die Konstante erster Ordnung nicht bei allen Konzentrationsverhältnissen konstant, und wir werden uns mit dieser Frage später beschäftigen. Hier muss aber hervorgehoben werden, dass sowohl bei den Konzentrationsverhältnissen, wo die Konstante einen Gang aufweist (Tabelle 1), wie auch dort, wo sie konstant bleibt, der Reaktionsverlauf von der Anfangskonzentration des H_2O_2 unabhängig ist, wie dies die Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

Unabhängigkeit des kinetischen Reaktionsverlaufes von der Anfangskonzentration des Wasserstoffsperoxyds

$$C_{FeSO_4} = 0.00458 \text{ atom.}; H_{H_2SO_4} = 0.00265 \text{ norm.}$$

Versuch Nr.	$C_{H_2O_2}$ norm.	Mittelwert K
1	0.329	101.8
5	0.428	104.8
3	0.812	102.1
2	1.664	100.5

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Eisen- und H^+ -Ionen.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration lässt sich nur schwer genau definieren, indem sich in den Lösungen von Schwefelsäure in Gegenwart von Eisensalzen die Konzentration der H^+ -Ionen nicht ohne weiteres berechnen lässt. Nimmt man aber die Gesamtkonzentration der angewandten Säure in die Berechnung ein, so bekommt man doch eine ganz ausgesprochene umgekehrte Proportionalität zwischen der kinetischen Konstante und der Konzentration der Säure, wobei man natürlich die Säuremenge, die für die Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht wird, in Abzug bringen muss (korr. $C_{H_2SO_4}$).

Ebenso ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional und zwar direkt proportional der Konzentration des angewandten Eisensalzes, so dass schliesslich der Ausdruck $M = \frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{FeSO_4}}$ bei sehr starker Variierung sowohl der Säurekonzentration wie der Konzentration des Katalysators gewissermassen konstant bleibt und jedenfalls vielmehr konstant, als die Grössen $\frac{KV C_{H_2SO_4}}{C_{FeSO_4}}$ oder $\frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{FeSO_4}}$.

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Eisens, der Säure und H_2O_2 .

C_{Fe} atom.	$\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$	Mittelwert K	$M = \frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$
0.004455	0.3461	120.8	41.81
0.004455	0.8781	86.0	75.52
0.004455	1.526	58.5	89.29
0.004455	2.727	32.4	88.37
0.004455	5.125	14.9	76.36
0.004455	20.65	3.06	63.18
0.004583	0.5782	103.4	59.79
0.004583	1.565	57.1	89.35
0.004583	2.551	36.9	94.12
0.004583	4.523	18.3	82.78
0.004583	6.496	12.0	77.95
0.01638	2.380	36.3	86.39
0.01638	4.888	15.1	73.81
0.08299	0.1720	250.3	44.17
0.08299	1.294	75.1	97.19
0.08299	2.405	40.3	96.92
0.08299	22.70	3.83	86.94

In der Tat zeigt diese ungefähr konstante Grösse $M = \frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$ einen deutlichen Gang mit dem Zuwachs der Säurekonzentration bei konstanter Eisenkonzentration und überhaupt beim Steigen des Verhältnisses $\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$ und zwar zuerst ansteigend und dann abfallend.

Diese Tatsache steht wenigstens der Richtung nach in vollständigem Einklang mit den Forderungen der elektrolytischen und hydrolytischen Gleichgewichte.

6. Die Katalyse in sehr schwach-sauren Lösungen mit gleichzeitiger Bildung der gelben Niederschläge.

Setzt man zu dem Reaktionsgemisch immer weniger Säure hinzu, so kommt man allmählich zu dem Punkte, wo die Reaktionslösung nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd während seiner Zersetzung opaleszierend und trübe wird, und am Ende die Reaktion einen gelblichen amorphen Niederschlag ausscheidet. Setzt man zu der Reaktionslösung noch Alkali hinzu, so wird die Menge des ausgeschiedenen Niederschlages immer grösser.

Das hier zu behandelnde zweite Gebiet der Reaktion in sehr schwach sauren und neutralen Lösungen soll die Versuche umfassen, wo zu der neutralen Eisensulfatlösung keine Säure mehr hinzugesetzt wird, und dann weiter noch so weit Alkali hinzukommt, bis die Reaktionslösung auf 1 Mol Eisensulfat ein Äquivalent Alkali enthält, wo also das Verhältnis $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}}$ die Werte von 0 bis 1 besitzt (S. 165).

Da nun die als Katalysator für mehrere Versuche dienende Vorratslösung von Eisensulfat zwecks ihrer Aufbewahrung in Form einer homogenen Lösung immer einen Säurezusatz enthält, so muss natürlich diese Säure auch durch Alkali vor dem kinetischen Versuch neutralisiert werden, so dass in den hier weiter zu beschreibenden Versuchen die Reaktionslösung ausserdem noch eine kleine Menge Natriumsulfat enthält, die aber keine weiteren Komplikationen mit sich bringen kann. Alle diese Reaktionslösungen lassen nach Ablauf der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds den oben genannten gelben Niederschlag herausfallen und zeigen am Ende des Versuches eine gegen Phenolphthalein und Lakmus schwachsaure Reaktion.

**Der kinetische Verlauf bei erstmaliger Wirkung des
Wasserstoffsperoxyds.**

Der kinetische Verlauf der katalytischen Wasserstoffsperoxydzersetzung ist in diesem Gebiete natürlich kein einfacher und eindeutiger, indem sich ja der Zustand des Katalysators und die Zusammensetzung der Lösung so augenfällig während der Reaktion ändert und es werden die Verhältnisse, wie wir es sehen werden, durch die Absorptions- und Koagulationserscheinungen noch mehr verwickelt.

Es bieten aber die in diesem Gebiete beobachteten Erscheinungen an und für sich und in Anbetracht der Frage nach dem tatsächlichen Katalysator des Wasserstoffsperoxyds ein besonderes Interesse ¹⁾.

Tabelle 6.

Der kinetische Reaktionsverlauf unter gleichzeitiger Hydrolyse und Bildung der basischen gelben Niederschläge.

Erstmalige Wirkung des Katalysators.

Die Gesamtmenge des Eisens $C_{Fe} = 0.01638$ atom.

$C_{NaOH} = 0.01032$ norm. $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.2100$. $C_{H_2O_2} = 0.273$ norm.

Versuch 60.			Versuch 61.		
<i>t</i>	$C_{H_2O_2}$	<i>k</i>	<i>t</i>	$C_{H_2O_2}$	<i>k</i>
0	—	—	0	—	—
2	0.176	336.9	3	0.163	359.4
6	0.131	302.3	7	0.126	293.5
18	0.063	252.2	19	0.060	246.6
34	0.027	213.4	35	0.027	213.2
64	0.008	169.4	65	0.008	162.3

Wiederholte Wirkung des Katalysators in Gegenwart vom Niederschlag.

Das Reaktionsgemisch nach Ablauf des Versuches 60 wieder mit 2 ccm konz. H_2O_2 versetzt so, dass:

$C_{Fe} = 0.01502$ atom. $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.2100$. $C_{H_2O_2} = 0.291$ norm.

Versuch 62.

<i>t</i>	$C_{H_2O_2}$	<i>k</i>
0	—	—
3	0.266	153.8
9	0.248	156.0
20	0.144	151.4
45	0.060	145.1
85	0.018	122.9

Mittelwert $k = 146.0$.

¹⁾ W. Spring, loc. cit., S. 163; H. W. Fischer und E. Brieger, loc. cit., S. 162; siehe aber J. Duclaux, loc. cit., S. 163.

Bei der erstmaligen Wirkung des Katalysators zeigt die nach der Gleichung erster Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante ein allmähliches starkes Abfallen, was natürlich mit der Hydrolyse des Eisensalzes und allmählicher Bildung des Niederschlages zusammenhängt.

Der stabilere Zustand der Katalyse nach mehrmaliger Reaktion.

Lässt man dasselbe Reaktionsgemisch mit dem ausgefallenen gelben Niederschlage nach Beendigung der Reaktion am nächsten Tage mit frischer konzentrierter H_2O_2 -Lösung wieder reagieren, so setzt sich das Abfallen der Geschwindigkeitskonstante schon immer langsamer fort — wie dies der Versuch 62, Tabelle 6 zeigt.

Trennt man nach Ablauf der erstmaligen Reaktion des Katalysators die klare Lösung von dem sich gebildeten Niederschlag durch Filtrieren oder Dekantieren ab und unterwirft diese klare Lösung der wiederholten Wirkung des H_2O_2 , so beobachtet man folgendes:

Die abgetrennte Reaktionslösung zeigt nach dem Zusatz von frischem konzentrierten H_2O_2 eine ausgesprochene katalytische Wirkung, indem sich die Lösung nach dem Zusatz von H_2O_2 wieder rotbraun färbt und das H_2O_2 zersetzt. Sie zeigt dabei eine regelmässige Reaktion erster Ordnung.

Tabelle 7.

Katalytische Wirkung der vom gelben Niederschlag abgetrennten schwach sauren Katalysatorlösung.

Die Konzentrationen im Ausgangsgemisch:

$$C_{Fe} = 0.01639 \text{ atom.} \quad \frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.2112. \quad C_{H_2O_2} = 0.2655 \text{ norm.}$$

10 Tage nach Ablauf der Reaktion 20 ccm der klaren abfiltrierten Reaktionslösung mit 2 ccm H_2O_2 -Lösung versetzt, so dass $C_{H_2O_2} = 0.5404 \text{ norm.}$

Versuch 63.

t	$C_{H_2O_2}$	K
0	—	—
8	0.423	149.2
16	0.319	153.3
44	0.120	149.3
54	0.083	150.6
84	0.030	138.0
94	0.024	127.3

Mittelwert 149.8

2 Tage nach Ablauf des Versuchs 63 zu dem klaren Reaktionsgemisch wieder 2 ccm H_2O_2 zugesetzt, so dass $C_{H_2O_2} = 0.5172 \text{ norm.}$

Versuch 64.

t	$C_{H_2O_2}$	K
0	—	—
5	0.456	150.0
14	0.333	150.1
36	0.153	150.7
55	0.079	150.7
91	0.024	138.2
120	0.010	125.7

Mittelwert 149.0

Es hat sich während der beiden Versuche kein Niederschlag weiter gebildet.

Nimmt man aber vom Anfang an eine konzentrierte Lösung von Wasserstoffsperoxyd oder lässt die einmal zu Ende gekommene katalytische Reaktion nach dem Abfiltrieren des sich gebildeten Niederschlages mit einer neuen Portion von Wasserstoffsperoxydlösung reagieren und filtriert sie wieder ab, so kommt man schliesslich zu der klaren Lösung, welche die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds wohl wieder veranlasst, aber keine weitere Bildung vom Niederschlag mehr zeigt. Es wird also doch schliesslich ein Moment erreicht, wo sich der Zustand der Reaktionslösung nicht mehr ändert, oder wo die weiteren Änderungen so langsam verlaufen, dass erst nach monatelangem Stehen die weitere Bildung äusserst kleiner Mengen vom Niederschlag eventuell zu beobachten ist.

Im ganzen ist der kinetische Verlauf der Katalyse des H_2O_2 mit dieser abfiltrierten Lösung ziemlich gleich (sogar den Konstantengrössen nach) demjenigen vom Versuch 62 mit dem gleichen ursprünglichen Eisengehalt, trotzdem in dem Versuch 63 und 64 eine bedeutende im Niederschlag enthaltene Eisenmenge weggefallen ist. Es zeigt dies schon, dass die katalytische Wirkung nicht von dem ausgefallenen, sondern von dem in der Lösung gebliebenen Eisen herrührt.

Einfluss längerer Zeit auf die Katalyse in Ab- und Anwesenheit des Niederschlages.

Indem sich die mit der Hydrolyse des Eisensalzes zusammenhängenden Erscheinungen sehr langsam abspielen, kann der oben beschriebene sich nach wiederholter Wirkung des H_2O_2 einstellende gewissermassen stabile Zustand der Reaktionslösung nicht als Gleichgewichtszustand betrachtet werden, besonders in Gegenwart vom Niederschlage, und es zeigen die speziellen Versuche (das längere Stehen der vorher mit H_2O_2 bearbeiteten Reaktionsgemische unter Abschluss der Wirkung der Luftkohlenäure sowie des Lichtes), dass die mit weiterer Niederschlagsbildung und Koagulation zusammenhängenden Alterungserscheinungen zu immer weiterer Verminderung des katalytischen Reaktionsvermögens führen.

So ging z. B. die katalytische Fähigkeit der durch das H_2O_2 vorher bearbeiteten und mit dem ausgefallenen Niederschlag aufbewahrten Reaktionslösungen in über 2 Jahren auf ein Drittel bis ein Viertel herab, wie das die Tabelle 8 zeigt.

Tabelle 8.

Einfluss längerer Zeit auf die katalytische Wirkung sehr schwach saurer Eisensulfatlösungen im Gebiete der gelben Niederschläge.

Die Reaktionsgemische für alle Versuche durch die vorherige Bearbeitung der Katalysatorlösungen in Gegenwart von wenig Alkali durch H_2O_2 vorbereitet, dann wieder H_2O_2 zugesetzt und kinetisch gemessen.

Die Bedingungen des kinetischen Versuches bald nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion	Mittelwert K	Die Bedingungen der wiederholten kinetischen Versuche nach langer Aufbewahrung des Reaktionsgemisches	Mittelwert K
Mit dem Niederschlag aufbewahrt und kinetisch untersucht.			
Versuch 72. 5 Tage nach der ursprünglichen Reaktion mit H_2O_2 versetzt. $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.346.$ $C_{H_2O_2} = 0.496 \text{ norm.}$	81.9	Versuch 104. Das Reaktionsgemisch vom Versuch 72 $2\frac{1}{2}$ Jahre aufbewahrt, dann mit H_2O_2 versetzt. $C_{H_2O_2} = 0.454 \text{ norm.}$	22.8
Versuch 84. 2 Tage nach der ursprünglichen Reaktion. $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.482.$ $C_{H_2O_2} = 0.436 \text{ norm.}$	56.3	Versuch 105. Das Reaktionsgemisch vom Versuch 84 2 Jahre aufbewahrt, dann $C_{H_2O_2} = 0.454 \text{ norm.}$	18.7
Ohne den Niederschlag aufbewahrt und kinetisch untersucht.			
Versuch 80. 4 Tage nach der ursprünglichen Reaktion. $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.313.$ $C_{H_2O_2} = 0.420 \text{ norm.}$	100.2	Versuch 92. Das Reaktionsgemisch vom Versuch 80 2 Jahre aufbewahrt, dann $C_{H_2O_2} = 0.417 \text{ norm.}$	60.9
Versuch 83. 2 Tage nach der ursprünglichen Reaktion. $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.482.$ $C_{H_2O_2} = 0.436 \text{ norm.}$	71.8	Versuch 94. Das Reaktionsgemisch vom Versuch 83 2 Jahre aufbewahrt, dann $C_{H_2O_2} = 0.395 \text{ norm.}$	51.6

Lässt man die vom Niederschlag abfiltrierte katalytisch aktive Reaktionslösung lange Zeit in verschlossenem Fläschchen unter Lichtabschluss ohne Niederschlag stehen, so vermindert sich mit der Zeit auch ihre katalytische Fähigkeit, aber viel weniger, als bei genau denselben Bedingungen in Berührung mit dem gelben Niederschlage, wobei sich entweder kein neuer sichtbarer Niederschlag oder meistens nur eine leichte Opaleszenz hervorrufende winzige Menge desselben nach jahrelangem Stehen bildet (Tabelle 8).

Es werden also die die katalytische Wirkung vermindern den Änderungen in dem Zustande der katalysierenden Lösung durch die Berührung mit dem Niederschlage begünstigt und beschleunigt.

Die katalytische Fähigkeit der klaren Reaktionslösung. Abhängigkeit von der bei ursprünglicher Einwirkung des H_2O_2 zugesetzten Alkalimenge.

Die katalytische Fähigkeit der vom Niederschlage abfiltrierten Lösung des Eisensalzes hängt bei konstanter Anfangskonzentration des Eisensalzes von der bei ursprünglicher Bearbeitung der Lösung mit H_2O_2 zugesetzten Alkalimenge ab. Während in saurem Gebiete, wie wir gesehen haben, die katalytische Wirkung umgekehrt proportional der H^+ -Ionen ist und durch die Neutralisation der Säure verstärkt wird, wirkt hier in dem Gebiete der gelben Niederschläge der Alkalizusatz gerade umgekehrt. Je mehr Alkali zugesetzt wird, je mehr Eisen aus der Lösung in Form vom basischen Niederschlage ausgefallen ist, desto kleiner ist die katalytische Wirkung des Reaktionsgemisches sowohl in Ab- wie noch mehr in Anwesenheit des sich gebildeten Niederschlages.

Die Zusammenstellung einiger Beispiele, welche diesen Zusammenhang zeigen, befindet sich in der späteren Tabelle 14.

Die katalytische Unwirksamkeit des gelben Niederschlages und seine sonstigen Eigenschaften.

Es war nun von besonderem Interesse, den sich bildenden gelben Niederschlag, der ja alles, was das H_2O_2 eventuell heterogen zersetzen könnte, in sich in verschiedenen Übergangsformen enthalten sollte, etwas näher zu prüfen.

Der sich unter gleichzeitiger Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds bildende gelbe Niederschlag ist denjenigen sehr ähnlich, die sich aus Ferrisulfatlösungen bei allmählicher Neutralisation mehr oder weniger langsam ausscheiden und die bekanntlich schon mehrfach von ver-

schiedenen Autoren sowohl vom Standpunkte der Kolloiduntersuchung wie auch in bezug auf den Verlauf der Hydrolyse der Eisensalze untersucht wurden, wie z. B. von A. Recoura¹⁾, C. L. Wagner²⁾ u. a.³⁾.

Ihre sich ändernde Zusammensetzung und ihre Konstitution sind bis jetzt noch nicht genau festgestellt, wahrscheinlich stellen sie sehr komplizierte Absorptionsverbindungen von basischen Eisensulfaten und eventuell vom Eisenhydroxyd dar. Jedenfalls liessen sich auch bei unseren Niederschlägen die Reste von Schwefelsäure auch bei so langem Behandeln mit Wasser nicht auswaschen. Andererseits besitzen unsere sich in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bildenden Niederschläge keinen Peroxydcharakter.

Lässt man nun einen solchen möglichst ausgewaschenen Niederschlag zu einer neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, so kann man keine oder wenigstens nur eine äusserst schwache katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beobachten, unabhängig davon, ob man wenig oder auch sehr viel von dem Niederschlage zugesetzt hat, und auch unabhängig davon, bei welchen Bedingungen in bezug auf die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, des Eisensalzes und des Alkalis der Niederschlag sich gebildet hatte, wenn nur die in Gegenwart von H_2O_2 zu der Eisensulfatlösung zugesetzte Alkalimenge unter dem Verhältnis $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 1$ bleibt. (Tab. 9.)

Tabelle 9.

Scheinbare katalytische Wirkung des gelben Niederschlages.

Der gelbe Niederschlag, bei $C_{FeSO_4} = 0.01639$ atom., $C_{H_2O_2} = 0.2123$ norm. und $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.4820$ gebildet und 5 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, abfiltriert und mit kaltem Wasser 3 Stunden lang auf dem Filter gewaschen. Das Waschwasser gibt noch eine schwache Reaktion mit $Ba(NO_3)_2$, $K_4Fe(CN)_6$ und $KCNS$. 0.296 g dieses feuchten Niederschlages waren mit 20.01 ccm Wasser und 2.00 ccm konzentrierter neutraler H_2O_2 -Lösung versetzt, so dass in dem kinetischen Versuch die Anfangskonzentration $C_{H_2O_2} = 0.4352$ norm. war.

Mittelwert $K = 0.57$.

¹⁾ Compt rend. **140**, 1634, 1685 (1905); **141**, 106 (1905).

²⁾ Monatsh. f. Chemie **84**, 95, 931 (1913).

³⁾ J. U. Pickering, Chem. News. **42**, 243; **46**, 275 (1882); Journ. Chem. Soc. **37**, 807; **43**, 182; **91**, 1981 (1907); Proc. Chem. Soc. **23**, 261; U. Antony u. G. Giglio, Gazzetta Chimica italiana **25**, II, 1 (1895); **26**, I, 293 (1896); G. Carrara u. G. B. Vespignani, Gazzetta Chimica italiana **30**, II, 35 (1900); F. K. Cammeron u. W. O. Robinson, Journ. Phys. Chem. **11**, 641 (1907).

Die hemmende Wirkung des gelben Niederschlages und die Deutung der katalytischen Wirkung der Lösung.

Es besitzt aber dieser katalytisch unwirksame Niederschlag noch eine merkliche hemmende Wirkung auf die katalytische Fähigkeit der in der Lösung gebliebenen Eisenionen.

Nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion des Eisensalzes mit H_2O_2 und Herausfallen des Niederschlages wurde die klare Lösung abfiltriert und der Niederschlag auf dem Filter möglichst gut ausgewaschen. Dann wurde zu der klaren Reaktionslösung eine abgewogene Menge des ausgewaschenen feuchten Niederschlages wieder zugesetzt und unter Zusatz von frischem H_2O_2 die Kinetik seiner Zersetzung verfolgt. Andererseits wurde dieselbe klare Lösung für sich ohne Zusatz von Niederschlag auf ihre katalytische Wirkung bei sonst genau denselben Bedingungen kinetisch untersucht.

Die Tabelle 10 enthält Beispiele solcher Versuche, von welchen also diejenigen mit Niederschlägen eine bedeutend grössere Gesamtmenge des Eisens enthielten, als ohne Niederschlag, und trotzdem eine viel schwächere katalytische Wirkung aufwiesen.

Dieser hemmende Einfluss des Niederschlages hängt seinerseits von der Berührungszeit zwischen dem Niederschlag und der Lösung ab, wie das auch aus der früheren Tabelle 8 zum Teil ersichtlich ist.

Es lässt sich allerdings kein quantitativer Zusammenhang in dieser Wechselwirkung zwischen der Lösung und den Niederschlägen feststellen, weil diese auf den Absorptions- und Koagulationserscheinungen beruhende Wechselwirkung zu keinen echten Gleichgewichten führt und äusserst träge verläuft.

Tabelle 10.

Die hemmende Wirkung des basischen Eisenniederschlages auf die katalytische Wirkung der nach dem Herausfallen des Niederschlages restierenden Lösung.

1. Die Konzentration bei der ursprünglichen Reaktion:

$$C_{Fe} = 0.01639 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.482; \quad C_{H_2O_2} = 0.212 \text{ norm.}$$

Versuch 83.

Versuch 84.

20 ccm der abfiltrierten Lösung + 2 ccm H_2O_2 2 Tage nach der ursprünglichen Reaktion.

$$C_{H_2O_2} = 0.4358 \text{ norm.}$$

Mittelwert $K = 71.8$.

Dieselbe abfiltrierte Reaktionslösung, wie in Versuch 83, zu welcher ausserdem 0.482 g feuchten, ziemlich gut ausgewaschenen Niederschlages zugesetzt ist.

$$C_{H_2O_2} = 0.4358 \text{ norm.}$$

Mittelwert $K = 56.2$.

2. Die Konzentration bei ursprünglicher Reaktion:

$$C_{Fe} = 0.01639 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 0.7533; \quad C_{H_2O_2} = 0.232 \text{ norm.}$$

Versuch 87.

Versuch 88.

20 ccm der abfiltrierten Lösung + 2 ccm H_2O_2 3 Tage nach der ursprünglichen Reaktion.

$$C_{H_2O_2} = 0.4316 \text{ norm.}$$

$$\text{Mittelwert } K = 9.68.$$

Dieselbe abfiltrierte Reaktionslösung, wie in Versuch 87, zu welcher ausserdem 0.541 g feuchten Niederschlages zugesetzt ist.

$$C_{H_2O_2} = 0.4316 \text{ norm.}$$

$$\text{Mittelwert } K = 6.83.$$

Über das Zustandekommen dieser hemmenden, scheinbar negativ katalytischen Wirkung des gelben Niederschlages auf die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds kann man sich zweierlei Bild machen. Man kann nämlich im Zusammenhang mit den Beobachtungen von Recoura¹⁾ annehmen, dass die Gegenwart des fertigen gelben Niederschlages die Neubildung, d. h. die Koagulation und Ausfällung neuer Mengen basischen Eisensulfates aus der Reaktionslösung beschleunigt und dadurch zu der weiteren Verarmung der Reaktionslösung in bezug auf Eisenionen und zu ihrer relativeren Bereicherung an H^+ -Ionen allmählich führt.

Auf dasselbe wird es herauskommen, wenn man in Einklang mit Wagners²⁾ Untersuchungen über die Hydrolyse der Eisensalze annehmen wird, dass bei der Bildung der basischen Eisenniederschläge die Schwefelsäure absorbiert wird, die dann von dem Niederschlage in Berührung mit der Reaktionslösung erst allmählich zurück abgegeben wird.

Ob nun die erste oder die zweite Annahme die berechtigtere ist, oder ob beide Erscheinungen gleichzeitig ihre Rolle spielen, ist für unsere kinetische Untersuchung der Umstand von grosser Bedeutung, dass jedenfalls alle die heterogenen Gebilde, welche im Zusammenhang mit der Niederschlagsbildung in Frage kommen könnten und im Niederschlage enthalten sind, eher schon eine schliesslich hemmende Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds, als eine positiv katalytische ausüben.

Umgekehrt, wie oben gesagt, besitzt die homogene, von dem gelben Niederschlag abgetrennte Reaktionslösung eine genau reproduzierbare katalytische Wirkung, welche im Zusammenhange mit der langsam fortschreitenden Hydrolyse von der Zeit besonders in Berührung

¹⁾ Loc. cit. (S. 180).

²⁾ Loc. cit. (S. 180).

mit dem Niederschlage beeinflusst wird, aber immer in dem Sinne, daß dadurch einerseits die Konzentration der Eisenionen, andererseits diejenige der H -Ionen bzw. OH' -Ionen geändert wird, und die Geschwindigkeit der Katalyse durch Eisenionen nach der gleichen Gesetzmässigkeit, wie sie in stark saurem Gebiete feststeht, bestimmt wird.

Nur in diesem Sinne lassen sich alle oben beschriebenen Gesetzmässigkeiten zwanglos deuten.

Bei immer grösserem Alkalizusatz vermindert sich immer weiter die katalytische Fähigkeit der Eisensalzlösung (Tab. 14) bis nun die Reaktionslösung eine nur noch in bezug auf das Eisenhydroxyd gesättigte wird,

was dem Verhältnis $\frac{C_{NaOH}}{3C_{Fe}} = 1$ ungefähr entspricht.

7. Die Katalyse in schwach alkalischen Lösungen mit gleichzeitiger Bildung der rotbraunen Niederschläge.

Wenn nun bei immer grösserem Zusatz von Alkali die oben angegebene Grenze $\frac{C_{NaOH}}{3C_{Fe}} = 1$ überschritten wird, tritt jetzt eine ganz neue Erscheinung auf. Das ebenso trübe, wie vorher, Reaktionsgemisch erweist sich jetzt stark katalytisch und viel stärker katalytisch, als sogar die sehr stark wirksamen stöchiometrisch beinahe neutralen Eisensulfatlösungen mit kleinem Säurezusatz in homogenem System (Tabelle 5 und 14).

Der sich in diesem Falle nach Ablauf der katalytischen Wasserstoffsperoxydzerersetzung bildende Niederschlag ist nun nicht mehr gelb, wie in dem zweiten eben beschriebenen Gebiete, sondern braunrot.

Die katalytische Unwirksamkeit der klaren Reaktionslösung.

Trennt man nun nach Ablauf der Wasserstoffsperoxydzerersetzung die klare Reaktionslösung von dem Niederschlag ab und untersucht man die Lösung und den Niederschlag einzeln auf ihre katalytische Wirkung, so erweist sich folgendes:

Wenn man eine gewisse Menge von der abfiltrierten beinahe farblosen Lösung zu einer frischen neutralen Wasserstoffsperoxydlösung zusetzt oder umgekehrt zu dieser Lösung konzentriertes Wasserstoffsperoxyd hinzugibt, so findet man, dass die Lösung in diesem Falle keine katalytische Wirkung besitzt. Setzt man aber zu einer mit etwas Alkali versetzten Wasserstoffsperoxydlösung eine gewisse Menge von dem trüben Reaktionsgemisch mit dem Niederschlag zusammen oder

eine gewisse Menge des möglichst ausgewaschenen braunroten Niederschlages hinzu, so bekommt man eine sehr starke katalytische Reaktion.

Für die vom Niederschlag abgetrennte, beinahe kein Eisen mehr enthaltende Reaktionslösung beträgt die Geschwindigkeitskonstante, soweit sie sich überhaupt für die so langsam verlaufende Reaktion messen lässt, ungefähr $0.4343 K \cdot 10^4 = 0.92$, so dass die Hälfte des zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds in ungefähr 55 Stunden zersetzt wird.

Die starke katalytische Wirkung des rotbraunen Niederschlages und seine sonstigen Eigenschaften.

Der sich in diesem Gebiete unter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ausscheidende, von den gelben Niederschlägen des vorigen Kapitels durch seine starke katalytische Wirkung unterscheidende, aber ebenso, wie die letzteren, keine Peroxydverbindungen enthaltende¹⁾ rotbraune Niederschlag scheint nach den Ergebnissen seiner näheren Untersuchung nichts anderes als Eisenhydroxyd zu sein. Jedenfalls lassen sich aus ihm, im Gegensatz zu den gelben Niederschlägen, die Sulfatreste sehr leicht durch Wasser vollständig auswaschen. Eine gewisse Absorptionsfähigkeit für das Alkali scheint jedoch der Niederschlag im Einklang mit den Beobachtungen von V. Hall²⁾ wohl zu besitzen.

Sowohl seinem Aussehen, wie auch seinen Eigenschaften und seiner Löslichkeit nach ist der rotbraune Niederschlag dem bei gewöhnlichen Bedingungen durch Überschuss von Alkali sich aus Eisensalzlösungen ausscheidenden Niederschlag von Eisenhydroxyd sehr ähnlich, auch sogar in seiner katalytischen Wirkung.

Sehr charakteristisch für diesen Niederschlag ist seine Unlöslichkeit in Alkalilösungen sowohl in schwachen, wie auch in den stärksten; ebenso bleibt er vollständig unlöslich in neutralen Wasserstoffsuperoxydlösungen auch in sehr konzentrierten, dagegen löst er sich momentan und in grösseren Mengen vollständig auf in starken Alkalilaugen, sobald gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd auch in schwacher Konzentration anwesend ist.

In gewissen Beziehungen ist unser rotbrauner Niederschlag auch denjenigen Eisenhydroxydniederschlägen ähnlich, die bei der Ausfällung von Eisensalzen durch Ammoniak in Gegenwart von Peroxyden und Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden, so z. B. in bezug auf die Lös-

¹⁾ Vgl. G. Pellini und D. Meneghini, *Gazzetta Chimica italiana* **39**, I, 381 (1909) *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **42**, 203 (1909).

²⁾ *Amer. Chem. Journ.* **19**, 512 (1897).

lichkeit in starken Alkalien in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd. Doch gingen wir auf diese ausserhalb unseres Untersuchungszweckes liegenden Verhältnissen nicht näher ein¹⁾.

Was nun die katalytischen Eigenschaften des rotbraunen Niederschlages anbelangt, so ist jedenfalls für seine katalytische Wirkung die Anwesenheit von Alkali unbedingt notwendig, denn wenn man den sich einmal in Gegenwart von Alkali und Wasserstoffsperoxyd gebildeten rotbraunen Niederschlag besonders sorgfältig durch Wasser auswäscht und dann in eine neutrale, wenn auch sehr starke Wasserstoffsperoxydlösung einbringt, so beobachtet man keine starke katalytische Wirkung mehr, die dann aber wieder und zwar sehr intensiv einsetzt, wenn man Alkalilösung hinzufügt²⁾.

Die sehr starke katalytische Wirkung des frischen Niederschlages unter Begünstigung durch die Alkalikonzentration zeigt den der Gleichung erster Ordnung entsprechenden kinetischen Verlauf mit einem starken Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante, wie es die in der Tabelle 11 angeführten Beispiele zeigen.

Tabelle 11.

Katalytische Wirkung der Reaktionsgemische in schwach alkalischem Gebiete der rotbraunen Niederschläge nach vorheriger Bearbeitung mit H_2O_2 .

1. Die Konzentrationen bei der ursprünglichen Reaktion:

$$C_{Fe} = 0.01639 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 1.566; \quad C_{H_2O_2} = 0.207 \text{ norm.}$$

Versuch 66.

Die von dem rotbraunen Niederschlage abfiltrierte Reaktionslösung ohne Niederschlag 1 Tag nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion.

$$C_{H_2O_2} = 0.528 \text{ norm.}$$

<i>t</i>	$C_{H_2O_2}$	<i>K</i>
0	—	—
5	0.520	1.38
99	0.507	1.33
214	0.490	1.20
1605	0.344	1.12
4218	0.180	1.03
5656	0.133	0.97

Mittelwert $K = 1.15$

Versuch 68.

Katalysator: Das Reaktionsgemisch mit dem rotbraunen Niederschlag 1 Tag nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion.

$$C_{H_2O_2} = 0.528 \text{ norm.}$$

<i>t</i>	$C_{H_2O_2}$	<i>K</i>
0	—	—
5	0.349	476.1
7	0.273	549.6
11	0.164	600.0
14	0.102	718.5
20	0.038	808.1
33	0.003	908.1

Mittelwert $K = 661.1$

¹⁾ Siehe z. B. Jannasch, „Gewichtsanalyse“, Leipzig 1897, S. 40. W. Manchot und O. Wilhelms, loc. cit. S. 162.

²⁾ Vgl. Bredig und Müller von Berneck, loc. cit. S. 162.

2. Die Konzentrationen bei der ursprünglichen Reaktion:

$$C_{Fe} = 0.01639 \text{ atom.}; \cdot \frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 1.566; \quad C_{H_2O_2} = 0.121 \text{ norm.}$$

Versuch 79.

Ohne Niederschlag 4 Tage stehen gelassen.

$$C_{H_2O_2} = 0.4402 \text{ norm.}$$

<i>t</i>	$C_{H_2O_2}$	<i>K</i>
0	—	—
1099	0.350	0.86
3206	0.118	0.59
15499	0.111	0.42

Mittelwert $K = 0.68$

Versuch 75.

Mit Niederschlag 1 Tag stehen gelassen.

$$C_{H_2O_2} = 0.4092 \text{ norm.}$$

<i>t</i>	$C_{H_2O_2}$	<i>K</i>
0	—	—
3	0.246	725.5
6	0.140	782.6
14	0.028	877.5

Mittelwert $K = 814.8$

**Einfluss der Herstellungsweise der rotbraunen Niederschläge
auf ihre katalytische Wirksamkeit.**

Es entstand nun die Frage, welchen Einfluss auf die katalytische Wirkung des rotbraunen Niederschlages seine Herstellungsweise ausüben wird. Zu diesem Zwecke wurden von uns folgende vergleichende Versuche angestellt.

Bei allen übrigen genau gleichen Bedingungen und Konzentrationsverhältnissen gingen wir nun einmal von dem zweiwertigen Eisensulfat aus und liessen es sich in Gegenwart von Alkali durch das Wasserstoffsperoxyd unter Bildung von dem braunroten Niederschlag oxydieren, wobei natürlich die bei der Oxydation neu gebildete Alkalimenge mit in Betracht gezogen wurde.

Das andere Mal liessen wir den rotbraunen Niederschlag sich in einer dreiwertigen Eisensulfatlösung in gewöhnlicher Weise nach Zusatz von Alkali und Wasser (ohne Wasserstoffsperoxyd) bilden, und das dritte Mal bildete sich der Niederschlag ebenso in einer Lösung von dreiwertigem Eisensulfat, aber in Gegenwart und unter gleichzeitiger Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd.

Nach dem mehrstündigen Stehen im Thermostaten bei 25.0° wurden zu jeder Probe genau 2.00 ccm einer vorher genau titrierten Wasserstoffsperoxydlösung zugesetzt und dann zwecks Bestimmung der katalytischen Fähigkeit der Reaktionsgemische wurde nach 5 Minuten der Reaktion dieselbe durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure momentan stillgelegt und die noch übrig gebliebene Wasserstoffsperoxydmenge durch die Titration mit Permanganat bestimmt.

Wie die Tabelle 12 zeigt, hat die Bildungsweise der Niederschläge, ob nun von Eisenoxydul oder Eisenoxyd ausgehend, in Gegenwart oder

in Abwesenheit von Wasserstoffsperoxyd keinen grossen und jedenfalls keinen beständigen Einfluss auf ihre katalytische Wirksamkeit.

Tabelle 12.

Einfluss der Bildungsbedingungen der rotbraunen Niederschläge auf ihre katalytische Wirksamkeit.

Konzentration in der ursprünglichen Reaktion:

$$C_{Fe} = 0.01640 \text{ atom.}; \quad \frac{C_{H_2O_2}}{3C_{Fe}} = 1.565.$$

Andere Reaktionsbedingungen in Ausgangsversuchen:

Oxydationsstufe des Eisens Ferro Ferri
 $C_{H_2O_2}$ 0.1495 norm. korr. 0.1657 norm. Ohne H_2O_2

Reaktionsbedingungen der kinetischen Versuche:

Versuch Nr.	128	131	134	129	132	130	133
Zeit nach Ablauf der ursprünglichen Reaktion in Stunden	21	84	84	21	85	21	86
$C_{H_2O_2}$ norm.	0.119	0.115	0.114	0.119	0.114	0.118	0.114
K	326	204	219	337	209	279	183

In Anbetracht der bei dieser sehr schnell verlaufenden heterogenen Katalyse unmöglich zu erwartenden Genauigkeit kann auch dem etwas kleineren Werte der Geschwindigkeitskonstante bei dem sich in Abwesenheit von Wasserstoffsperoxyd gebildeten Niederschläge (Versuch 133 und 130) keine besondere Bedeutung beigegeben werden [vgl. aber Pellini und Meneghini¹⁾].

Katalytische Alterungserscheinungen bei rotbraunen Niederschlägen.

Bleibt nun die Bildungsweise des Niederschlages ohne besonderen Einfluss auf seine katalytische Wirksamkeit, so hat sich eine andere Erscheinung herausgestellt, die in einer gewissen Analogie mit dem schon oben in dem zweiten Gebiet unserer Katalyse beschriebenen Einfluss der Berührungszeit des Niederschlages mit der Reaktionslösung auf die weitere katalytische Wirksamkeit des Katalysators in diesem Falle des Niederschlages steht und allem Anschein nach in den Absorptions- und Koagulationsverhältnissen ihren Sitz hat.

Bleibt nämlich der auf die eine oder andere Weise gebildete rotbraune Niederschlag längere Zeit in Berührung mit der Reaktionslösung

¹⁾ Loc. cit. S. 184.

bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so zeigen sich bei ihm die Alterungserscheinungen und auch in bezug auf seine katalytische Wirksamkeit.

Die in der Tabelle 13 zusammengestellten Versuche mit jahrelangem Aufbewahren der Niederschläge mit der Reaktionslösung zeigen, dass die vorher starke katalytische Wirkung beinahe vollständig verschwunden ist¹⁾.

Tabelle 13.

Alterungserscheinungen bei den rotbraunen Niederschlägen.

Die Konzentrationen bei der ursprünglichen Reaktion mit H_2O_2 :

$$C_{Fe} = 0.01639 \text{ atom.} : \frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}} = 1.566.$$

Versuch 68	71	76	93
Reaktionsgemisch mit dem rotbraunen Niederschlag 24 Stunden nach der ursprünglichen Reaktion (siehe Tabelle 11) Mittelwert $K = 639.2$	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 68 nach 2 Tagen Stehen mit dem Niederschlage 354.2	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 71 nach 49 Tagen Stehen in Berührung mit dem Niederschlage 30.3	Das Reaktionsgemisch vom Versuch 75 (Tabelle 11) nach 770 Tagen Stehen in Berührung mit d. Niederschlage 5.2

Die Proben wurden verschlossen ohne Zutritt von Kohlensäure aufbewahrt. Es hat sich deswegen in ihrer Gesamtzusammenstellung sonst nichts ändern können, und auch in dem Aussehen des Niederschlages konnte man keinen besonderen Unterschied konstatieren.

Dass sich aber die chemischen Eigenschaften des Niederschlages doch geändert haben, zeigen am besten die Versuche über die Löslichkeit oder richtiger Geschwindigkeit der Auflösung des Niederschlages in Säuren.

So geht der rotbraune Niederschlag nach 2 Tagen nach seiner Bildung in schwacher (0.15 norm.) Schwefelsäure in 5—10 Minuten in die Lösung auf und in der Salzsäure in 1—2 Minuten, während dasselbe nach 4 Tagen seiner Aufbewahrung erst in 20—28 Minuten in Schwefelsäure und bzw. in 4—6 Minuten in Salzsäure geschieht; dagegen in starker Alkalilösung in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd löst sich auch der alte Niederschlag immer momentan auf.

Die beschriebenen Alterungserscheinungen des rotbraunen Niederschlages in bezug auf die katalytische Wirksamkeit könnten eventuell auch die Ursache verschiedener Meinungen bei früheren Autoren über

¹⁾ Es ist übrigens von Lemoine [Compt. rend. 162, 702 (1916)] beobachtet worden, dass die katalytische Wirkung des Eisenhydroxyds nach dem Austrocknen verloren geht.

die heterogene katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Eisenhydroxyd gewesen sein ¹⁾.

Was nun die Ursache der in dem schwach alkalischen Gebiete beobachteten Erscheinungen und hauptsächlich die katalytische Unwirksamkeit der vom braunroten Niederschlag abgetrennten Reaktionslösung neben der so starken katalytischen Wirksamkeit des Niederschlages anbelangt, so ist die erstere, d. h. die Unwirksamkeit der Lösung, die ja kein Eisen mehr enthält, ohne weiteres klar. Dagegen stellt die katalytische Fähigkeit des rotbraunen Niederschlages eine höchst interessante Erscheinung dar und bedarf einer speziellen Erklärung, auf die wir aber erst später kurz eingehen werden, weil dazu auch die nächstfolgenden Erscheinungen in stark alkalischen Lösungen mit massgebend sind.

8. Die homogene Katalyse in stark alkalischen Lösungen.

Es bleibt nur noch die kurze Besprechung des letzten Gebietes der Wasserstoffsperoxydkatalyse durch Eisensalze, nämlich des in den stark alkalischen Lösungen. Da hier die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds zu schnell verläuft und nicht mehr bequem messbar ist, und andererseits der Einfluss starker alkalischer Lösungen und der in ihnen eventuell auch in kleinsten Mengen vorhandenen Verunreinigungen sehr stark zur Geltung kommen kann, so haben wir auf die ausführliche kinetische Verfolgung der Katalyse in diesem Gebiete vorläufig verzichtet und wir wollen hier nur die Momente und Erscheinungen kurz wiedergeben, die für die Klärung der von uns untersuchten Katalyse im ganzen von Bedeutung sein können.

Die schon oben erwähnte momentane Auflösung des Eisenhydroxyds in stark alkalischen Lösungen in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd bezieht sich auf alle sonst unlöslichen Eisenverbindungen, und man kommt zu derselben stroh-gelben Flüssigkeit, von welcher Verbindung des zwei- oder dreiwertigen Eisens man auch ausgehen mag.

Die für die dauernde Auflösung des Eisenhydroxyds notwendige Konzentration der alkalischen Lösung muss ziemlich gross, etwa 2—4 Äquivalenten im Liter *NaOH* oder *KOH* betragen. Dagegen braucht sie in bezug auf das für die Auflösung des Eisenhydroxyds gleichzeitig notwendige Wasserstoffsperoxyd weit nicht so gross zu sein. Es genügt nämlich schon, wenn der Gehalt von Wasserstoffsperoxyd grösser, als etwa 0.02 Grammäquivalent im Liter ist.

¹⁾ Siehe die früher zitierten Arbeiten von Spring, Bredig, Manchot, Duclaux, Fischer und Brieger u. a. (S. 163).

Mit der Auflösung des Eisenniederschlags setzt auch die sehr schnelle Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds ein, wobei die strohgelbe Reaktionslösung absolut klar bleibt. Sobald aber die Konzentration des Wasserstoffsperoxyds sehr klein wird, fängt die Reaktionslösung zuerst an, opaleszierend zu erscheinen, um dann sich weiter stark zu trüben, und am Ende bleibt derselbe uns bekannte rotbraune Niederschlag übrig.

So geht z. B. bei einem Gehalt von 0.0036 Grammäquivalent Eisensulfat, 8.4 Äquivalent Kaliumhydroxyd und 1.9 Grammol Wasserstoffsperoxyd die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in der klaren strohgelben Lösung innerhalb 15 Minuten vor sich, wonach dann die Opaleszierung der Lösung erscheint, und nach 1 Stunde ist die Gasentwicklung nur noch äusserst schwach, und der rotbraune Niederschlag liegt unter der farblosen Flüssigkeit.

Bei genügend starker Konzentration der Alkalilösung lässt sich durch die wiederholte Zugabe von Wasserstoffsperoxyd die Auflösung und dann Wiederausfällung von dem rotbraunen Niederschlag des Eisenhydroxyds beliebig oft reproduzieren, so dass sich darauf unter anderem auch eine bequeme Methode zur vollständigen Reinigung des Eisenhydroxyds von absorbierten Säure- bzw. Salzresten durch wiederholte Auflösung, sowie die Trennung des Eisens von anderen Metallen gründen lassen könnte ¹⁾.

Es ist für uns nun der Umstand von besonderer Bedeutung, dass für die Auflösung des Eisenhydroxyds und das Zustandekommen der vollständig homogen verlaufenden H_2O_2 -Katalyse eine relativ sehr schwache Konzentration des Wasserstoffsperoxyds genügt, und dass die dabei entstehende leicht lösliche Eisenverbindung, sei es das Alkalisalz der Eisensäure oder irgend welche andere Verbindung des hochoxydierten Eisens so lange in der Lösung bleibt und die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds bewirkt, bis die Konzentration des Wasserstoffsperoxyds unter ein bestimmtes Minimum heruntersinkt, wobei dann das Eisenhydroxyd wieder ausfällt.

9. Die Übersicht über die Eisenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds bei Änderung der Azidität bzw. Alkalinität der Lösung.

Fassen wir nun alle die hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse in bezug auf die Wirkung der Azidität bzw. der Alkalinität zusammen,

¹⁾ Vgl. Glaser, Chem.-Ztg. **21**, 678 (1897); Friedheim und Brühl, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 681 (1899); Fischer und Brieger, loc. cit., S. 163.

so werden wir unter Voraussetzung des konstanten Gesamtgehaltes des Eisens im Reaktionsgemische folgendes Bild erhalten:

Die in sehr stark saurer Lösung äußerst langsam vor sich gehende homogene Wasserstoffsperoxydkatalyse wird mit der Neutralisation allmählich immer energischer und verläuft in einer der Zusammensetzung nach ungefähr neutralen, wegen der Hydrolyse aber schwach sauer reagierenden Eisensulfatlösung so schnell, dass die Hälfte des vorhandenen Wasserstoffsperoxyds schneller, als in etwa 10 Minuten zersetzt wird.

Tabelle 14.

Der kinetische Verlauf der Wasserstoffsperoxydkatalyse als eine Funktion der Azidität (bzw. Alkalinität) des Reaktionsgemisches.

$$C_{Fe} = 0.0164 \text{ atom.}$$

Das Gebiet der Katalyse	Azidität $\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$	Mittelwert K
I. Sauer homogen	4.89	15.1
	2.38	36.3
	1.53	58.5 ¹⁾
	0.878	86.0 ¹⁾
	0.346	120.8 ¹⁾
	0.172	250.8 ¹⁾

Das Gebiet der Katalyse	Die zugesetzte Alkalimenge $\frac{C_{NaOH}}{3 C_{Fe}}$	Ohne Niederschlag Mittelwert K	Mit Niederschlag Mittelwert K
II. Schwach sauer mit gelben Niederschlägen	0.211	149.8	121.6
	0.313	100.2	—
	0.346	—	81.9
	0.482	71.8	56.3
	0.753	9.68	6.83
III. Schwach alkalisch mit rot- braunen Niederschlägen	1.57	0.92	738.1
IV. Stark alkalisch-homogen		äußerst schnell	

¹⁾ Auf Grund der durch die Tabelle 5 wiedergegebenen Konstanz des Verhältnisses $M = \frac{K \cdot C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$ besonders für gleiche Werte von $\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe}}$ bei verschiedenen Werten von C_{Fe} sind diese Werte aus Versuchen mit anderer Eisengesamtkonzentration (0.00446—0.083) extrapoliert.

Mit dem weiteren Zusatz von Alkali anstatt noch schneller zu verlaufen, fängt die Katalyse in ihrer Geschwindigkeit an, sehr stark abzunehmen und kommt bei einer Alkalikonzentration, die ungefähr 3 Äquivalenten Alkali auf 1 Grammatom Eisen entspricht, beinahe zum Stillstand. Bei weiterem Zusatz von Alkali setzt aber wieder und zwar die sehr starke heterogene katalytische Zersetzung ein, die dann in stark alkalischer Lösung wieder zu einer homogenen, äusserst schnell verlaufenden Katalyse wird.

Diese Übersicht ist in der Tabelle 14 wiedergegeben.

10. Die eigentlich katalytisch wirksame Form des Eisens und die Frage nach der Homogenität bzw. Heterogenität der Eisenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds.

Wenn es nach den Ergebnissen des ersten und zweiten Teiles der beschriebenen Wasserstoffsperoxydkatalyse ziemlich plausibel erscheint, dass das katalytische Agens jedenfalls in der Lösung seinen Sitz hat, und dass die in dem sauren Gebiete von uns und auch von Bertalan¹⁾ festgestellte direkte Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten mit der Eisenionkonzentration und umgekehrte mit der Säurekonzentration es sehr wahrscheinlich macht, dass eben die Eisenionen das katalytische Agens darstellen, so könnte doch andererseits nach den Ergebnissen des dritten Teiles, d. h. mit dem rotbraunen Niederschlag, die Vermutung naheliegen, dass auch in den genannten stark- und schwachsauren Gebieten das sich wegen der Hydrolyse auch in winzigen Mengen bildende und in der Lösung verbleibende kolloidale Eisenhydroxyd das Wasserstoffsperoxyd heterogen katalysiert, wobei seine Menge in saurem Gebiete derselben Abhängigkeit von der Eisenkonzentration und der Konzentration der Säure wie die Konzentration der Eisenionen unterliegen würde.

In dieser für die Klärung der Eisenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds so wichtigen Frage sind wir auf Grund unserer Erfahrung zu dem Schlusse gekommen, dass unsere Katalyse in der Tat homogener Natur ist und durch die Eisenionen bewirkt wird. Zu diesem Schlusse haben uns ausser den in stark saurem Gebiete festgestellten Gesetzmässigkeiten auch die von uns bei anderer Azidität bzw. Alkalinität der Wasserstoffsperoxydkatalyse beschriebenen Erscheinungen geführt.

Es sind schon oben in dem Gebiete der gelben Niederschläge die dort beobachteten Alterungserscheinungen der Reaktionsgemische und

¹⁾ Bertalan, Duclaux, Bohannon, S. 162.

auch der hemmende Einfluss der gelben Niederschläge dahin zusammengefasst worden, dass diese Erscheinungen am plausibelsten durch die Annahme erklärt werden können, dass die Katalyse des H_2O_2 selbst auch hier in Gegenwart des gelben Niederschlages in der homogenen Lösung durch die Eisenionen bewirkt wird. Auch die beinahe vollständige Unwirksamkeit des gelben Niederschlages, welcher ja alles, was das H_2O_2 heterogen hätte katalysieren können, in sich enthält, trägt zu dieser Annahme seinerseits bei¹⁾.

Im Widerspruch mit dieser Annahme scheint nun die in dem schwach alkalischen Gebiete beschriebene sehr stark katalytische Wirksamkeit der rotbraunen Niederschläge zu stehen, wo ja die Katalyse schon augenfällig heterogen verläuft.

Es lässt sich aber leicht zeigen, dass dieser Widerspruch nur ein scheinbarer ist, und dass diese im ganzen zweifellos heterogene Katalyse letzten Endes durch die intermediäre Auflösung des Eisenhydroxyds in der flüssigen Phase, d. h. homogen in wässriger Lösung, verläuft.

Wie schon beschrieben, ist die Auflösung des Eisenhydroxyds in alkalischer H_2O_2 -Lösung mit äusserst starker katalytischer Zersetzung desselben verbunden, und es bleibt die aufgelöste Eisenhydroxydmenge nur so lange in der strohgelben Lösung bestehen, bis die H_2O_2 -Konzentration unter ein bestimmtes Minimum sinkt, wobei dann das Eisenhydroxyd wieder als rotbrauner Niederschlag zurück ausfällt. Durch immer neuen Zusatz von H_2O_2 lässt sich die Auflösung und das Herausfallen von Eisenhydroxyd beliebig oft wiederholen.

Auf Grund dieser experimentellen Tatsachen lässt sich nun das Bild über die heterogene Katalyse des H_2O_2 durch Eisenhydroxyd in alkalischen Lösungen folgendermassen bauen.

Es spielen sich die intermediäre Auflösung und das Ausfallen von Eisenhydroxyd in Gegenwart von Alkali und H_2O_2 in dem Masse und mit der Geschwindigkeit ab, wie die H_2O_2 -Moleküle aus dem Innern der Lösung zu der Oberfläche des Niederschlages nachdiffundieren, wobei die eigentliche katalytische Zersetzung des H_2O_2 in der Zersetzung der sich bildenden löslichen Eisenperoxydverbindungen besteht und letzten Endes in der flüssigen Phase homogen verläuft.

¹⁾ Es ist übrigens von Freundlich und Wosnessensky bei ihrer Arbeit über kolloidales, durch Einwirkung von H_2O_2 auf Eisencarbonyl hergestellte Eisenhydroxyd [Kolloidzeitschr. 33, 222—227 (1923)] beobachtet worden, dass das elektrolytfreie kolloidale Eisenhydroxyd das überschüssige neutrale H_2O_2 nicht merklich zersetzt. Nach liebenswürdiger mündlicher Erklärung von Herrn Prof. Dr. H. Freundlich.

Von diesem Standpunkte aus wird auch die katalytische Unwirksamkeit der gelben Niederschläge von basischem Eisensulfat erklärlich, denn es fehlen hier eben die für das Zustandekommen der intermediären Auflösung des Katalysators und für die homogene Katalyse des H_2O_2 nötigen OH' -Ionen, und es wird die Katalyse unter Übergang des gelben Niederschlages des basischen Eisensulfats in den rotbraunen des Eisenhydroxyds bewerkstelligt, sobald man das nötige Alkali zusetzt¹⁾. Die bei rotbraunen Niederschlägen beobachteten Alterungserscheinungen lassen sich jetzt auch leicht auf die Erschwerung ihrer Auflösung wegen der Koagulation zurückführen.

Wir haben hier also einen typischen Fall der heterogenen Katalyse, bei welcher die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses durch die Nachdiffusion der Substratmoleküle zu der Oberfläche des Katalysators bestimmt wird, aber die eigentliche katalytische Reaktion selbst schliesslich in der flüssigen Phase durch intermediäre Bildung eines löslichen Zwischenproduktes mit unverhältnismässig grosser Geschwindigkeit vor sich geht.

Und so kommen wir zu dem bemerkenswerten Resultat, dass die katalytische H_2O_2 -Zersetzung durch die Eisensalze in dem ganzen Intervall von stark sauren bis stark alkalischen Lösungen, so verschieden sie auch äusserlich aussieht, höchstwahrscheinlich nach dem gleichen Schema, wenn auch vielleicht durch mehrere Zwischenprodukte, durch die Eisenionen in der homogenen Lösung bewirkt und durch die OH' -Ionen stark beschleunigt wird.

11. Über den Reaktionsmechanismus.

Was nun den eigentlichen Reaktionsmechanismus bei der beschriebenen H_2O_2 -Katalyse durch Eisensalze und die sich dabei bildenden Zwischenprodukte anbelangt, so sind seinerzeit von Manchot und Wilhelms²⁾ die Verhältnisse bei der induktiven Oxydation der Eisenoxydulsalze als denjenigen dem Eisenpentoxyd entsprechend gefunden und andererseits speziell in stark alkalischen Lösungen die Bildung von Ferraten von Fischer und Brieger u. a.³⁾ wahrscheinlich gemacht worden.

¹⁾ Diese Übergangserscheinungen zwischen gelben und rotbraunen Niederschlägen sind von uns experimentell und speziell im Zusammenhang mit der Katalyse untersucht worden; wir verzichten hier wegen Platzmangel auf ihre Beschreibung.

²⁾ Loc. cit. S. 162 und 166.

³⁾ H. W. Fischer und E. Brieger, Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 582 (1912). Vgl. auch die auf der S. 162 zitierten Arbeiten.

Ob nun bei unserer H_2O_2 -Katalyse eben diese oder andere Zwischenprodukte in der Katalyse selbst tatsächlich fungieren, ist auf gewöhnlichem Wege nicht experimentell endgültig zu entscheiden. Wir wollen deswegen von der theoretischen Besprechung der allerhöchsten Wege dieser katalytischen Reaktion absehen und uns nur auf die kurze zusammenfassende Darstellung derjenigen von uns experimentell beobachteten Gesetzmässigkeiten und Verhältnisse beschränken, welche zu der Erklärung der Katalyse eventuell beitragen könnten.

In dem Kapitel über die Katalyse des H_2O_2 in saurer Lösung ist besonders durch die von uns angewandte Methode der Untersuchung der wiederholten Wirkung bewiesen worden, dass unsere Katalyse eine echte ideale Katalyse darstellt.

Ihr ziemlich einfacher kinetischer Verlauf entspricht ungefähr dem Gesetze erster Ordnung, aber nicht genau, indem die Geschwindigkeitskonstante einen deutlichen Gang aufweist.

Der sich immer wiederholende regelmässige Gang der Konstanten besteht im sauren Gebiete in allmählichem Ansteigen während der ganzen katalytischen Reaktion bis zu einem Maximum, welches ganz am Ende der Reaktion bei sehr kleinen Konzentrationen des H_2O_2 liegt, wonach dann die Konstante mehr oder weniger abfällt, und je grösser die Säurekonzentration ist, desto stärker ausgeprägt ist dieses bemerkenswerte Ansteigen der Konstanten.

Wenn der Abfall der Konstanten wegen der Kleinheit der H_2O_2 -Konzentration am Ende der Reaktion und der dadurch bedingten Ungenauigkeit der Messungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, ist das Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante während der ganzen Reaktion eine höchst regelmässige Erscheinung und zeigt, dass der kinetische Verlauf unserer Katalyse tatsächlich nicht nach der gewöhnlichen Gleichung erster Ordnung, sondern nach irgendwelcher anderen komplizierteren Gleichung verläuft.

Dieselbe Regelmässigkeit bleibt in saurem Gebiete sowohl bei wiederholter Wirkung des Katalysators, wie auch bei stark variiertem Anfangskonzentration des H_2O_2 bestehen und bei gegebener Konzentration des Katalysators und der Säure entspricht jedem Werte der H_2O_2 -Konzentration ein ganz bestimmter Wert der Geschwindigkeitskonstante, vollständig unabhängig von der Anfangskonzentration des H_2O_2 und der ganzen Vorgeschichte der Katalyse.

Eine solche Gesetzmässigkeit führt, wie von Spitalsky bei der Chromsäurekatalyse des H_2O_2 auseinandergesetzt wurde, zu der Annahme, dass alle Änderungen in dem Zustande des Katalysators, die

im Verlaufe der katalytischen Reaktion überhaupt Platz haben können, solcher reversibler Natur sind, und dass die Bildung der Zwischenprodukte, deren unumkehrbare Zersetzung zu der Bildung der Reaktionsprodukte (in diesem Falle Wasser und Sauerstoff) führt, einen vollständig umkehrbaren, momentan verlaufenden Prozess darstellt, so dass in jedem Moment die Konzentration des sich bildenden unbeständigen Zwischenproduktes und folglich die derselben proportionale Geschwindigkeit seiner Zersetzung bei gegebener Konzentration des Katalysators und der Säure ausschliesslich durch die in diesem Moment herrschende Konzentration des H_2O_2 eindeutig bestimmt ist.

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse in jedem Moment im engen Zusammenhange mit der jeweiligen Konzentration des sich bildenden Zwischenproduktes steht, kann man bei der beschriebenen Eisenkatalyse des H_2O_2 schon aus den Farbenänderungen der Reaktionslösung während der Katalyse ersehen. Die vor dem Zusatz des H_2O_2 nur äusserst schwach gelbliche sehr verdünnte Lösung der Eisensalze färbt sich nämlich nach dem Zusatz von H_2O_2 momentan mehr oder weniger intensiv braunrot.

Die Intensität dieser Färbung ist desto grösser, je grösser die Konzentration des Eisens und des H_2O_2 , und je kleiner die H^+ -Ionenkonzentration ist. Während der weiteren Katalyse nimmt die Intensität der Färbung allmählich ab bis Ende der Reaktion, wo die Lösung wieder schwach gelblich wird.

Auch der Einfluss der H^+ - bzw. OH^- -Ionen äussert sich nicht nur in der Hemmung bzw. Beschleunigung der Katalyse, sondern auch in der Änderung der Reaktionsordnung selbst.

Es hängt dies offenbar davon ab, dass die H^+ bzw. OH^- -Ionen in dem umkehrbaren Prozess der Zwischenproduktbildung ihren Teil nehmen, wenn sie andererseits auch den Grad der Unbeständigkeit der Zwischenprodukte, d. h. die Geschwindigkeit ihrer unumkehrbaren Zersetzung ebenso beeinflussen können.

Wir hoffen im weiteren auf diese für die Klärung der Katalyse sehr wichtigen Verhältnisse näher eingehen zu können.

12. Zusammenfassung.

1. Es wurde die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Eisensulfat im ganzen Intervall von stark sauren bis stark alkalischen Lösungen untersucht.

2. Es wurde die Möglichkeit der Koexistenz der Ferroionen und des Wasserstoffsperoxyds in der Lösung untersucht und im Gegensatz

zu diesbezüglichen Resultaten von Manchot und Wilhelms und zu den Verhältnissen bei komplexen Salzen der Eisencyanwasserstoffsäuren negativ gefunden. Dadurch wurde auch die Annahme von Bertalan über die die Katalyse vermittelnde Rolle des Ferro-Ferri-Überganges sehr unwahrscheinlich gemacht.

3. Die Katalyse in sauren Lösungen stellt eine echte Katalyse mit genau reproduzierbarem kinetischen Verlauf auch bei wiederholter Wirkung des Katalysators und unabhängig von der Anfangskonzentration des H_2O_2 und sonstiger Vorgeschichte mit einem etwas komplizierterem kinetischen Verlauf als nach der Gleichung erster Ordnung dar.

4. Die gerade Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Eisenionen- und umgekehrte mit der H^+ -Ionenkonzentration im Einklang mit dem Befunde von Bertalan, Duclaux und Bohson wurde festgestellt.

5. In schwach sauren und neutralen Lösungen wird die Katalyse durch hydrolytische Bildung der gelben basischen Niederschläge verwickelt. Die gelben Niederschläge sind selbst katalytisch unwirksam, die verbleibende klare Lösung dagegen in dem Masse katalytisch wirksam, als sie noch Eisenionen neben Hydroxylionen enthält. Die weitere Berührung mit dem Niederschlage wirkt auf die katalytische Fähigkeit der Lösung hemmend, was wahrscheinlich mit den Absorptionserscheinungen und weiterer Koagulation des Niederschlages zusammenhängt.

Dadurch ist gezeigt worden, dass die Katalyse auch hier bei gleichzeitiger Bildung der Niederschläge in der Lösung homogen verläuft.

6. In schwach alkalischen Lösungen bei gleichzeitiger Bildung der rotbraunen Niederschläge des Eisenhydroxyds wurde das umgekehrte Verhalten — Unwirksamkeit der Lösung und sehr starke katalytische Wirkung des Niederschlages — festgestellt. Hier spielen die Alterungserscheinungen eine grosse Rolle und führen schliesslich zum Verschwinden der katalytischen Fähigkeit des Eisenhydroxyds.

7. Die heterogene Katalyse durch Eisenhydroxyd ist an die teilweise intermediäre Auflösung des Niederschlages in Gegenwart von H_2O_2 und Alkali geknüpft, so dass die katalytische Reaktion selbst in der flüssigen Phase homogen verläuft.

8. In stark alkalischen Lösungen findet wieder wie in stark sauren Lösungen eine homogene Katalyse statt, wobei am Ende der Reaktion, wenn die Konzentration des H_2O_2 sehr klein wird, das Eisenhydroxyd als rotbrauner Niederschlag wieder ausfällt.

9. Die Eisenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds scheint somit im ganzen Interwall der Azidität bzw. Alkalinität nach dem gleichen Schema durch Zwischenprodukte unter aktiver Wirkung der Eisen- und Hydroxylionen zu verlaufen.

10. Die Bildung der Zwischenprodukte stellt einen umkehrbaren Prozess dar, und ihre jeweilige Konzentration scheint die Reaktionsgeschwindigkeit eindeutig zu bestimmen. Speziell in sauren Lösungen ist die Konzentration der Zwischenprodukte an Hand der Farbintensität die Lösung verfolgbar, welche mit dem Fortschreiten der katalytischen Reaktion parallel abnimmt.
