

Mal zur weiteren Entfärbung unter Zugabe von wenig Tierkohle, wurde Farnesinol in ganz schwach gelblichen, dünnen, asbest-artig verfilzten Nadeln vom Schmp. 136—137° erhalten.

2.650 mg Sbst.: 7.99 mg CO₂, 2.43 mg H₂O.

C₁₅H₂₂O. Ber. C 82.50, H 10.16. Gef. C 82.23, H 10.26.

Durch Sublimation ließ sich der Alkohol aus dem in Petroläther schwerlöslichen Rohprodukt nicht abtrennen; die Substanz verbackte zu einer selbst in Äthanol unlöslichen harten Masse.

Farnesol ist, wohl infolge seines höheren Schmp., nicht in dem Maße sauerstoff-empfindlich wie Dehydro-geraniol; unter indifferenten Gasen ist es haltbar. Sein süßlicher Geruch ist äußerst schwach und kaum mit dem von Farnesol vergleichbar. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf ist sehr gering. Die Reaktion mit Antimontrichlorid in Chloroform ist sehr empfindlich: es entsteht eine intensive, blaue Färbung, die im Ton der mit Vitamin A völlig gleicht.

341. Alfons Krause: Die Bildung von Ozon bei der Oxydation von Eisen(III)-hydroxyden und Eisen(III)-oxyden. Zur Existenz von Eisenperoxydverbindungen. Amorphe und krystallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XXIII. Mitteil.¹⁾; mitbearbeitet von E. Kemnitz, F. Wyszynski und J. Sawicki).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen (Polen).]

(Eingegangen am 19. Juli 1935.)

Die Frage nach der Existenz von Eisenperoxydverbindungen war eine Zeit lang Gegenstand einer lebhaften Diskussion²⁾. Insbesondere gaben dazu Anlaß die umfangreichen Untersuchungen über Oxydationsprozesse, welche sich in Gegenwart von Ferroverbindungen abspielen³⁾ und als induzierte bzw. katalysierte Oxydationsreaktionen bekannt sind. Dabei machte sich die Auffassung geltend, daß nur Ferroverbindungen zur Bildung der intermediär auftretenden, reaktions-vermittelnden Eisenperoxyde befähigt seien³⁾, wobei in den letzteren — wohl nicht immer mit Recht — eine höhere Wertigkeit (> 3) des Eisens angenommen wurde. Die Peroxyd-Theorie ist jedoch nicht als die allgemein gültige anerkannt worden. Wieland²⁾ erklärt die durch Ferroverbindungen hervorgerufenen Induktions-Wirkungen auf Grund seiner Dehydrierungs-Theorie, wobei die Bildung von H₂O₂ angenommen wird. Nach Baudisch läßt sich die Sauerstoff-Aufnahme durch Ferroverbindungen auch komplex-chemisch im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre wiedergeben⁴⁾. In letzter Zeit ist man bemüht, dem Chemismus dieser

¹⁾ XXII. Mitteil. vergl. Kolloid-Ztschr. **72**, 18 [1935].

²⁾ vergl. W. Manchot u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 1 [1933], sowie frühere Arbeiten; H. Wieland: Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, Stuttgart 1933.

³⁾ Die betr. Literatur s. in Gmelins Handb. d. anorgan. Chem. 8. Aufl., Tl. B, Lfg. 1, S. 95 [1929], ferner in Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 3. Abt., 2. Tl. B, Lfg. 1, S. 423 [1930] u. Lfg. 3, S. 676ff. [1935]; P. Pascal, Traité de chim. minérale, Bd. IX, 752 [1933].

⁴⁾ O. Baudisch, B. **54**, 406 [1920], **55**, 2698 [1922].

Erscheinungen durch Annahme von Reaktions-Ketten näher zu kommen, was in einigen Fällen auch tatsächlich gelungen ist⁵⁾.

Trotz der verschiedenartigen Ansichten, die auf dem genannten Arbeitsgebiet vertreten werden, bleibt auch weiterhin die Frage aktuell, ob Eisenperoxydverbindungen existenzfähig sind und im reinen Zustand dargestellt werden können. Im Zusammenhang damit bietet die genaue Ermittlung der Wertigkeit des Eisens in diesen Verbindungen besonderes Interesse.

Man hat auf verschiedenen Wegen versucht, Eisenperoxydverbindungen zu gewinnen. Pellini und Meneghini⁶⁾ wirkten bei etwa -60° auf alkohol. Lösungen von Ferroverbindungen mit H_2O_2 ein, wobei nach Fällung mit KOH rote, wasser-lösliche Substanzen erhalten wurden, deren Zusammensetzung aber nicht genau festgestellt werden konnte. Ein sauerstoff-reiches, ziegelfarbenes Produkt wurde von Losana⁷⁾ erhalten. Es ließ sich nicht entscheiden, ob ein Eisenperoxyd oder ein Ferrat vorlag. Ähnlich verhält es sich, was die Wertigkeit des Eisens anbetrifft, mit dem „Strontiumperferrit“ von Moser und Borck⁸⁾.

Gelegentlich der Ferro-ferrit-Synthese (aus $Fe(OH)_2 + \gamma-FeO.OH$) und der dabei stattfindenden Autooxydation des $Fe(OH)_2$ wurde der Chemismus dieser Reaktion näher erörtert, wobei die Bildung von Wasserstoffperoxyd nachgewiesen und ferner das intermediäre Auftreten einer aus dem $\gamma-FeO.OH$ entstehenden Eisen(III)-peroxydverbindung angenommen wurde⁹⁾. Um diese Annahme zu stützen, wurden spezielle Versuche angestellt, die sich mit der Oxydation des $\gamma-FeO.OH$ befaßten, in der Hoffnung, auf diese Weise eine Eisen(III)-perverbindung zu fassen. Bei diesen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß das $\gamma-FeO.OH$ in 0.3-n. H_2SO_4 bei der Oxydation mit $K_2S_2O_8$ in der Siedehitze stark ozon-haltigen Sauerstoff entwickelte¹⁰⁾. Damit schien die Existenz von Eisenperoxydverbindungen gesichert und zugleich auch die Möglichkeit gegeben, die einzelnen Eisenverbindungen auf ihre ozonisierende Fähigkeit zu untersuchen. Insbesondere kam es darauf an, quantitative Vorstellungen von dieser Reaktion zu erhalten.

Apparatur und Ausführung der Versuche.

Für die nachstehend beschriebenen, quantitativen Ozon-Bestimmungen bedienten wir uns eines Destillierapparates aus Glas von einer ähnlichen Konstruktion, wie sie z. B. bei der maÑanalytischen Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in Oxyden verwendet wird. Fig. 1 erläutert die Zusammenstellung der Apparatur. Wir benutzten je nach Bedarf zwei Apparate, einen inhaltlich größeren und einen kleineren.

Der Destillierkolben wurde mit einer Mischung von festem $K_2S_2O_8$, einer Schwefelsäure-Lösung oder Wasser und der zu untersuchenden Eisenverbindung beschickt. Die Vorlage (zu etwa $\frac{1}{2}$ gefüllt) enthielt eine etwa $n/40$ -KJ-Lösung, welche durch fließendes Wasser ständig gekühlt wurde. Der Inhalt des Destillierkolbens wurde ohne Drahtnetz schnell zum Sieden erhitzt und

⁵⁾ F. Haber u. R. Willstätter, B. **64**, 2844 [1931].

⁶⁾ G. Pellini u. D. Meneghini, Ztschr. anorgan. Chem. **62**, 208 [1909].

⁷⁾ L. Losana, Gazz. chim. Ital. **55**, 487 [1925].

⁸⁾ L. Moser u. H. Borck, B. **42**, 4282 [1909].

⁹⁾ A. Krause u. J. Tulecki, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **213**, 292 [1933].

¹⁰⁾ A. Krause, s. bei A. Krause u. J. Tulecki, l. c., S. 297.

5 Min. lang destilliert, währenddessen das $K_2S_2O_8$ sich vollständig löste. Es entwickelte sich viel Sauerstoff. Ozon-Bildung (Jod-Ausscheidung) trat in Gegenwart entsprechender Mengen Eisen(III)-verbindungen ziemlich plötzlich erst nach etwa $2\frac{1}{2}$ Min. ein, während im Falle von H_2O_2 -Bildung die durch Jod hervorgerufene Gelbfärbung sich allmählich in der Vorlage zu erkennen gab.

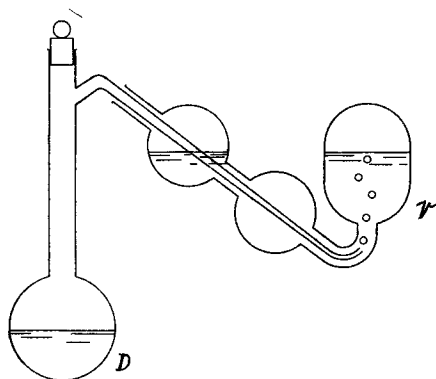


Fig. 1.

Die Maße waren die folgenden:

Der größere Destillierkolben (D 1).	200 ccm
Die größere Vorlage (V 1)	1675 ccm
Der kleinere Destillierkolben (D 2).	95 ccm
Die kleinere Vorlage (V 2)	540 ccm

Nach beendeter Destillation wurde der Inhalt der Vorlage einige Male durchgeschüttelt, mit einer 0.3-n. H_2SO_4 schwach angesäuert und mit $n/60-Na_2S_2O_3$ sofort titriert. Falls außer Ozon noch Wasserstoffsperoxyd im Destillat anwesend war, trat dann noch weitere Jod-Ausscheidung erneut ein, die nach Ablauf von 20 Min. abermals titrimetrisch bestimmt wurde¹¹⁾. Bei Abwesenheit von H_2O_2 dagegen blieb die angesäuerte Flüssigkeit auch nach längerer Zeit völlig farblos.

Auftreten von Ozon und Wasserstoffperoxyd im System $K_2S_2O_8/H_2SO_4$.

Da die Oxydation der Eisenverbindungen mit $K_2S_2O_8$ meist im schwefelsauren Medium ausgeführt wurde, mußten zunächst „Blindversuche“ angestellt werden, die als Vergleichs-Proben mit den später auszuführenden eisen-haltigen Proben dienen sollten. Dabei war es wünschenswert, das System $K_2S_2O_8/H_2SO_4$ etwas eingehender zu untersuchen. Es wurden bestimmte Mengen $K_2S_2O_8$ mit 40 bzw. 80 ccm H_2SO_4 verschiedener Normalität versetzt und weiter verfahren wie oben. Es entwickelte sich, wie schon gesagt, während der Destillation viel Sauerstoff, während die Ozon- und die H_2O_2 -Mengen je nach den Versuchs-Bedingungen wechselten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei niedriger H_2SO_4 -Konzentration (etwa 0.3—0.6-n.) wird im blinden Versuch kein Ozon gebildet oder nur spurenweise (Tabelle 1, Nr. 1—2). Dieser Befund ist wohl zu beachten, da im Beisein von Eisenverbindungen unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen Ozon entwickelt werden kann¹²⁾. So wurde seinerzeit beobachtet, daß in Gegenwart von γ -FeO.OH in einer

¹¹⁾ Die später als nach 20 Min. entstehenden Jodmengen wurden nicht bestimmt.

¹²⁾ vergl. die folgenden Kapitel.

0.3-n. H_2SO_4 bei 3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ stark ozon-haltiger Sauerstoff entsteht¹³⁾, unter welchen Voraussetzungen der Blindversuch also kein Ozon liefert. Auch bei 6 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 40 ccm 0.3-n. H_2SO_4 läßt sich im blinden Versuch kein Ozon feststellen (Tabelle 1, Nr. 8). Erst bei höherer H_2SO_4 -Konzentration gibt der

Tabelle 1.

Nr.	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ im Destillierkolben	H_2SO_4	ccm $n/50$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Anmerk.
			sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min.	
1	3 g	40 ccm 0.3-n.	0—0.05	0	D ₁ V ₁
2	3 g	40 ccm 0.6-n.	rund 0.10	0	
3	3 g	40 ccm 0.9-n.	„ 0.20	0	
4	3 g	40 ccm 1.5-n.	„ 1.50	0.05	
5	3 g	40 ccm 2.5-n.	„ 6.9	0.25	
6	3 g	40 ccm 3.0-n.	„ 10.5	0.60	
7	3 g	40 ccm 5.0-n.	„ 8.7	4.2	
8	6 g	40 ccm 0.3-n.	0—0.05	0	
9	6 g	80 ccm 0.3-n.	0—0.05	0	
10	3 g	80 ccm 0.3-n.	0—0.05	0	

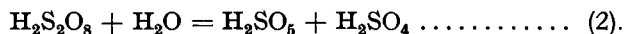
Blindversuch deutlich Ozon (Tabelle 1, Nr. 3—4) und weiter auch H_2O_2 , jedoch so, daß die Ozon-Ausbeute bei etwa 3-n. H_2SO_4 ein Maximum hat, sodann mit zunehmender H_2SO_4 -Normalität abnimmt, während gleichzeitig immer mehr H_2O_2 entsteht (Tabelle 1, Nr. 5—7). Diese Versuche eignen sich ganz vorzüglich als Vorlesungs-Versuche, die in einfacher Weise die Bildung von Ozon und Wasserstoffperoxyd demonstrieren können¹⁴⁾.

Eine Erklärung für die im System $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4$ obwaltenden Verhältnisse gründet sich auf folgenden Reaktionen¹⁵⁾: In Wasser und bei kleinen H_2SO_4 -Konzentrationen (bis etwa 0.6-n. H_2SO_4) wird das $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hydrolysiert und gibt direkt Sauerstoff ab:



Wir überzeugten uns, daß eine wäßrige Lösung von 3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 40 ccm H_2O nach 5 Min. langer Destillation sauer wird, indem ihre H_2SO_4 -Normalität etwa 0.42 beträgt.

Mit steigender H_2SO_4 -Konzentration wird offenbar aus $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ teilweise die Perschwefelsäure freigemacht, die ihrerseits verseift wird, wodurch Carosche Säure entsteht:



Die Carosche Säure gibt beim Erhitzen atomaren Sauerstoff ab, der z. T. in Ozon übergeht.

¹³⁾ A. Krause, l. c.

¹⁴⁾ Füllt man die Vorlage mit verd., angesäuerter KMnO_4 -Lösung, so wird diese entfärbt, falls das Destillat H_2O_2 -haltig ist. — Ozon läßt sich qualitativ mit Tetramethylbasen-Papier (Arnolds Reagens) und noch deutlicher durch die Geruchs-Probe feststellen.

¹⁵⁾ vergl. F. Ephraim, Anorgan. Chemie [Dresden u. Leipzig, 1929], S. 496.

Noch höhere H₂SO₄-Konzentration bewirkt die Verseifung der Caroschen Säure:



wobei Wasserstoffperoxyd entsteht. Nun könnte allerdings aus H₂O₂ und H₂SO₄ die Carosche Säure rückläufig gebildet werden¹⁶⁾; da aber das entstehende H₂O₂ nach Gleichung (3) durch Destillation dauernd entfernt wird, können immer neue Mengen Caroscher Säure verseift werden, worauf übrigens die technische Wasserstoffperoxyd-Gewinnung beruht¹⁷⁾.

Nun kann das H₂O₂ noch mit der Perschwefelsäure bzw. mit dem Kaliumpersulfat reagieren, das für die Destillations-Versuche im Überschuß verwendet wird. Wasserstoffperoxyd wirkt dabei reduzierend im Sinne der Gleichung¹⁸⁾:

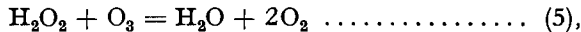


Es wurde unsererseits festgestellt, daß bei dieser Reaktion neben dem Sauerstoff deutlich Ozon entwickelt wird, und zwar unter solchen Bedingungen, wo aus dem K₂S₂O₈ allein weder Wasserstoffperoxyd noch Ozon gebildet wird, z. B. bei der Destillation in wäßriger Lösung oder in einer 0.3-n. H₂SO₄. Die Ozon-Bildung im System K₂S₂O₈/H₂SO₄ ist daher wohl so zu deuten, daß die nach Gleichung (2) entstehende Carosche Säure nach Gleichung (3) in H₂O₂ zerfällt, das nunmehr auf das verbliebene K₂S₂O₈ reduzierend wirkt, wobei der atomare Sauerstoff teilweise in Ozon übergeht. Ist die aus der Caroschen Säure entstehende H₂O₂-Menge klein, so kann dieselbe völlig unter Ozon-Bildung verbraucht werden. Erst größere H₂O₂-Mengen lassen sich als solche neben dem Ozon während der Destillation erkennen. Das Wasserstoffperoxyd ist übrigens, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, in der Siedehitze nicht allzu schnell zersetzlich.

Tabelle 2.

Nr.	H ₂ O ₂ im Destillierkolben	40 ccm H ₂ SO ₄	ccm n/100-Na ₂ S ₂ O ₃		Anmerk.
			sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min.	
1	1 ccm 1.5 %	+ 40 ccm 0.3-n.	0.4	0.7	D ₁ V ₁
2	5 ccm 3 %		1.4	2.4	
3	10 ccm 3 %		3.2	5.7	

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch Ozon und Wasserstoffperoxyd miteinander reagieren können:



so daß bei großen H₂O₂-Mengen der Ozon-Bestand letzten Endes auf Null sinken kann. Aus denselben Gründen könnten kleinere H₂O₂-Mengen durch größere Ozon-Mengen völlig zersetzt werden (Tabelle 5).

Der Chemismus des Systems K₂S₂O₈/H₂SO₄ ist also recht kompliziert, und sicher hat das Endergebnis eines jeden Versuches etwas kompromißartiges an sich. Sogar die für den Versuch notwendigen experimentellen Voraussetzungen sind so beschaffen. Die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches im Destillierkolben, die für die Erzeugung von Ozon und Wasserstoffperoxyd unbedingt notwendig ist, wirkt andererseits zerstörend auf die Reaktionsprodukte. Trotz der verschiedenen Begleit-Erscheinungen, welche

¹⁶⁾ vergl. A. Baeyer u. V. Villiger, B. 34, 856 [1901].

¹⁷⁾ vergl. z. B. Schweiz. Pat. 140084 [1930]. ¹⁸⁾ H. Wieland, B. 54, 2363 [1921].

die genannten Reaktionen beeinflussen, sind die geschilderten Ergebnisse befriedigend reproduzierbar, die in Tab. 3 und 4 angegebenen Zahlen (Ozon-Werte) sogar streng reproduzierbar.

Die Bildung von Eisen(III)-peroxydverbindungen.

Wie schon gesagt, entwickelt ein Reaktionsgemisch von 3 g $K_2S_2O_8$ und 40 ccm 0.3-n. H_2SO_4 bei der Destillation kein Ozon, wohl aber, wenn man γ -FeO.OH hinzufügt¹⁹⁾. Dabei zeigte sich merkwürdigerweise, daß es auf die γ -FeO.OH-Menge ankommt, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist. Ganz ähnlich verhielt sich das Orthoferrihydroxyd²⁰⁾. Die betr. Eisen (III)-hydroxyde wurden für die Versuche als luft-getrocknete, gepulverte Gele verwendet.

Tabelle 3²¹⁾.

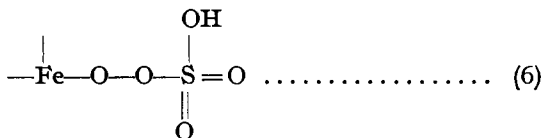
Nr.	$K_2S_2O_8$	H_2SO_4	Fe(III)-hydroxyd	ccm $n/50$ - $Na_2S_2O_3$		Anmerk.
				sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min.	
		im Destillierkolben				
1	3 g	40 ccm 0.3-n.	0 g	0—0.05	0	D ₂ V ₂
2	3 g		0.01 g	0.15		
3	3 g		0.02 g	0.30		
4	3 g		0.03 g	0.45		
5	3 g		0.05 g	0.70		
6	3 g		0.07 g	0.75		
7	3 g		0.09 g	0.70		
8	3 g		0.10 g	0.65		
9	3 g		0.14 g	0.40		
10	3 g		0.20 g	0.20		
11	3 g		0.30 g	0.06		
12	0.25 g	40 ccm 0.3-n.	0.05 g	0.05	0—0.05	D ₁ V ₁
13	1 g	40 ccm 0.3-n.	0.05 g	0.30		
14	6 g	40 ccm 0.3-n.	0.05 g	0.80		
15	6 g	80 ccm 0.3-n.	0.05 g	0.60		
16	3 g	80 ccm 0.3-n.	0.05 g	0.40		
17	3 g	80 ccm 0.3-n.	0.30 g	0.05		
18	6 g	80 ccm 0.3-n.	0.30 g	0.40		
19	3 g	40 ccm 0.3-n.	0.01 g	0.10		
20	3 g		0.04 g	0.55		
21	3 g		0.05 g	0.65		
22	3 g		0.06 g	0.75		
23	3 g		0.07 g	0.72		
24	3 g		0.08 g	0.65		
25	3 g		0.10 g	0.55		
26	3 g		0.20 g	0.15		
27	3 g		0.30 g	0.05		
28	6 g	0.05 g	0.75			

¹⁹⁾ γ -FeO.OH aus Ferrocyanat nach A. Krause, K. Moroniówna u. E. Przybylski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 203 [1934]. Luft-trocken enthält das γ -FeO.OH bis zu 17% H_2O .

²⁰⁾ Das dunkelbraune Hydroxyd, das aus Ferrisalz mit Ammoniak gefällt wird (A 1). Es enthält nach Luft-Trocknung etwa 30% H_2O ; vergl. A. Krause, Kolloid-Ztschr., l. c.

²¹⁾ Eine zweite Versuchs-Reihe, die derart ausgeführt wurde, daß die KJ-Lösung in der Vorlage vor der Destillation mit verschiedenen Mengen verd. Schwefelsäure angesäuert wurde, ergab ganz ähnliche Resultate.

Man sieht, daß kleine, wachsende Mengen γ -FeO.OH oder Orthohydroxyd die Ozon-Ausbeute erhöhen, woraus folgt, daß die Ozon-Reaktion dem Massenwirkungs-Gesetz gehorcht. Auch größere $K_2S_2O_8$ -Konzentrationen wirken in gleichem Sinne (Tab. 3, Nr. 1—6 und 12—18). Daneben dürften sich auch katalytische Einflüsse geltend machen, die sowohl ozon-fördernd als auch ozon-zersetzend sein können. Letzteres ist besonders deutlich in Gegenwart großer Mengen Eisen(III)-hydroxyd zu erkennen, welche die Ozon-Bildung deprimieren und sogar völlig unterbinden können (Tab. 3, Nr. 11). Diesen Einfluß üben nicht nur die in Lösung sich befindlichen Eisen(III)-salze aus, sondern auch die aktive Oberfläche des noch verbliebenen Eisen(III)-hydroxyds. Trotz dieser verschiedenartigen, zweifellos sich überlagernden Erscheinungen, von denen bereits im vorigen Kapitel die Rede war, läßt sich ein Maximum der Ozon-Bildung bei einer bestimmten optimalen Menge γ -FeO.OH oder Orthohydroxyd scharf beobachten. Da im System $K_2S_2O_8/H_2SO_4$ auch ohne Zugabe von Eisen(III)-hydroxyd ein Maximum der Ozon-Bildung bei einer bestimmten H_2SO_4 -Normalität festgestellt wurde, so drängt sich ohne weiteres der Vergleich auf, daß eine der Caroschen Säure ähnliche Eisenperoxydverbindung existenzfähig ist, welche ebenso leicht wie die Carosche Säure unter Ozon-Bildung zerfällt. Die Struktur der Eisenperverbindung ist daher folgendermaßen zu deuten:



Das Eisen(III)-peroxyd verdankt sein Entstehen der oxydierenden Wirkung, die das Kaliumpersulfat auf das Eisen(III)-hydroxyd ausübt. Wichtig ist ferner die Beteiligung der Schwefelsäure an dieser Reaktion, welche die Aufgabe hat, das Eisen(III)-hydroxyd allmählich zu lösen. Von besonderer Bedeutung ist aber die Tatsache, daß das Eisen für derartige chemische Angriffe ein guter Empfänger ist. Wir überzeugten uns bei der Gelegenheit, daß z. B. Aluminiumhydroxyde überhaupt nicht die Fähigkeit haben, unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen Ozon zu entwickeln²²⁾.

Falls die Konstitution der durch Formel (6) wiedergegebenen Eisenperoxydverbindung richtig ist, so müßte dieselbe auch von löslichen Eisen(III)-verbindungen ausgehend, z. B. vom Ferrisulfat, aus zugänglich sein, was in der Tat realisiert werden konnte (Tab. 4, Nr. 32—37). Doch scheinen die Eisen(III)-hydroxyde wohl speziell²³⁾ befähigt zu sein, Eisenperoxyde zu bilden, indem eine wäßrige Lösung von $K_2S_2O_8$ in Gegenwart von γ -FeO.OH oder Orthohydroxyd bessere Ozon-Werte ergab als im Beisein von Ferrisulfat (Tab. 4, Nr. 2 ff.). Die wäßrige Lösung von Kaliumpersulfat ist nach dem Erhitzen infolge Hydrolyse immer noch sauer genug, was für die Bildung der in Formel (6) wiedergegebenen Perverbindung notwendig ist. Nimmt nämlich die H_2SO_4 -Normalität schrittweise ab, was man durch Zugabe von kleinen Mengen NaOH- oder Na_2CO_3 -Lösung bewirken kann, so sinkt die entwickelte Ozon-Menge beträchtlich (Tab. 4, Nr. 1). Man ersieht daraus, daß für das Zustandekommen der Eisenperverbindung eine entsprechende

²²⁾ Entsprechende Untersuchungen über das Verhalten anderer Metallhydroxyde und Hydrate sind im Gange.

²³⁾ vielleicht auch topochemisch.

Tabelle 4.

Nr.	K ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₄ bzw. H ₂ O	Fe-Verbindung	ccm n/60-Na ₂ S ₂ O ₃		Anmerk.	
				sofort titriert	nachtr. nach 20 Min.		
1	3 g	20 ccm H ₂ O + 20 ccm 0.1-n. Na ₂ CO ₃	0.05 g	} γ -FeO.OH	0.30	} D ₁ V ₁	
2	3 g	40 ccm H ₂ O	0.05 g		0.65		
3	3 g	40 ccm H ₂ O	0		0—0.05		} 0—0.05
4	6 g	40 ccm H ₂ O	0.05 g		1.30		
5	3 g	40 ccm H ₂ O	0.30 g		0.45		
6	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g		0.06		
7	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g		0.20		—
8	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g		6.20		—
9	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0		10.5		—
10	3 g	40 ccm H ₂ O	0.05 g	} Ortho- hydroxyd	0.60	} 0—0.05	
11	3 g	40 ccm H ₂ O	0.30 g		0.40		
12	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.05 g	} α -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	0.10	} 0—0.05	
13	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g		0.20		
14	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g		0.30		
15	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g		12.2		—
16	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g	} α -Fe ₂ O ₃ aus Ortho- hydroxyd	1.3	} D ₂ V ₂	
17	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g		1.0		
18	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g	} (300°), l. l. ²⁴⁾	8.7	—	
19	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.030 g		3.4	—	
20	3 g	40 ccm H ₂ O	0.075 g	} α -Fe ₂ O ₃ aus Ortho- hydroxyd	0.15	—	
21	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g		0.10	—	
22	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g	} (800—1000°), s. l.	0.10	—	
23	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g		10.8	—	
24	3 g	40 ccm H ₂ O	0.075 g	} α -Fe ₂ O ₃ aus γ -Fe ₂ O ₃	0.15	—	
25	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g		0.15	—	
26	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g	} (800—1000°) s. l.	0.10	—	
27	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g		13.0	—	
28	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g	} γ -Fe ₂ O ₃ aus	0.60	} D ₂ V ₂	
29	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g		1.30		
30	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.075 g	} γ -FeO.OH (300°), l. l.	5.8	—	
31	3 g	40 ccm 3-n. H ₂ SO ₄	0.30 g		0.80	—	
32	3 g	40 ccm H ₂ O	0.13 g	} festes	0.15	} 0—0.05	
33	6 g	40 ccm H ₂ O	0.13 g		0.60		
34	3 g	40 ccm H ₂ O	0.80 g	} Fe ₂ (SO ₄) ₃ enthalt.	0	} 0—0.05	
35	6 g	40 ccm H ₂ O	0.80 g		0		
36	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.13 g	} 33.6% Fe ₂ O ₃	0.40	} 0—0.05	
37	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.80 g		0.05		
38	3 g	40 ccm H ₂ O	0.15 g	} FeSO ₄ + 7H ₂ O	0.10	} 0—0.05	
39	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.15 g		0.75		
40	3 g	40 ccm 0.3-n. H ₂ SO ₄	0.50 g		0.15		

²⁴⁾ „ α -Fe₂O₃ aus Ortho-hydroxyd (300°)“ bedeutet ein durch mehrstündiges Erhitzen des luft-trockenen Ortho-hydroxyds bei 300° gewonnenes α -Fe₂O₃; l. l. heißt verhältnismäßig leicht löslich in verd. Schwefelsäure; s. l. heißt verhältnismäßig schwer löslich.

(nicht zu niedrige) Schwefelsäure-Konzentration erforderlich ist, welche nicht nur die Aufgabe hat, die betreffende Eisenverbindung zu lösen, sondern auch eine etwaige Hydrolyse der gelösten Eisen(III)-verbindung zurückdrängen soll. Die Auflösungs-Geschwindigkeit muß aber mit der Oxydations-Geschwindigkeit Schritt halten, damit im Verlauf dieser Reaktionen der günstige Moment der zwischendurch auftretenden, leicht zersetzlichen Eisenperverbindung nicht verpaßt wird. Wird z. B. im gegebenen Moment wenig Ozon entwickelt, dagegen viel Eisen gelöst, so kann die ganze Ozon-Menge katalytisch zersetzt werden. Ähnliches geschieht, wenn in der Zeit-Einheit zu wenig Eisen gelöst wird. So entwickelt der Goethit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$)²⁵⁾ in 0.3-n. H_2SO_4 sehr wenig Ozon, da er bei dieser Schwefelsäure-Konzentration wenig löslich ist. Dagegen findet bei höherer H_2SO_4 -Konzentration gute Ozon-Entwicklung statt (Tab. 4, Nr. 12—15). Auch unter den Eisen(III)-oxyden machen sich die gleichen Unterschiede geltend. Leicht lösliche Eisen(III)-oxyde geben den Ozon-Effekt in einer 0.3-n. H_2SO_4 , mitunter sogar noch besser als Eisen(III)-hydroxyde, die ihrer Aktivität zufolge an der Ozon-Zersetzung stärker beteiligt sind. Violettes, gut krystallisiertes Eisen(III)-oxyd, welches schwer löslich ist, wirkt kaum bei dieser Säure-Konzentration, sondern erst in einer 3-n. H_2SO_4 . Offenbar ist die H_2SO_4 -Konzentration nötig, um die Oberfläche des Krystallits mit einer bestimmten Geschwindigkeit anzugreifen, wodurch die Bildung einer amorphen Oxyd-Haut und ferner die Bildung von Eisenperoxydsulfat-Molekülen zustande kommt. Unter gleichen Versuchs-Bedingungen wirkt aber ein leicht lösliches Eisen(III)-hydroxyd, wie z. B. das $\gamma\text{-FeO.OH}$, ozon-widrig, da zu schnelle Auflösung erfolgt (Tab. 4, Nr. 8). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Beiläufig sei noch erwähnt, daß nach der Auflösung der Eisen(III)-hydroxyde in dem siedenden Reaktionsgemisch die Lösung mitunter rotfarbig wurde, wahrscheinlich infolge Bildung von Eisen(III)-Komplexverbindungen.

Tabelle 5.

Der Destillierkolben enthielt 3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 40 ccm 0.3-n. H_2SO_4 , 0.05 $\gamma\text{-FeO.OH}$ und wechselnde Mengen H_2O_2 -Lösung.

Nr.	3-proz. H_2O_2 im Destillierkolben	ccm $n/_{50}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Anmerk.
		sofort titriert	nachtitriert nach 20 Min	
1	0	0.70	} 0—0.05	D ₁ V ₁
2	4 ccm	0.40		
3	10 ccm	0.30		

Interessant war schließlich ein Versuch über das Verhalten von Eisen(II)-sulfat im System $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4$. In einer 0.3-n. H_2SO_4 war Ferrosulfat in Bezug auf die Ozon-Entwicklung wirksamer als die entsprechende Menge Ferrisulfat (auf Fe_2O_3 ber.); vergl. Tab. 4, Nr. 36 und 39. Dieser Ozon-Mehrbetrag ist wahrscheinlich als ein „Primärstoß“²⁶⁾ zu deuten, welcher mit der induzierenden Wirkung des 2-wertigen Eisens zusammenhängt.

²⁵⁾ Nach J. Böhm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **149**, 212 [1925].

²⁶⁾ In der Ausdrucksweise H. Wielands.

Zur Frage der Wasserstoffperoxyd-Bildung aus der Eisen(III)-polverbindung.

Es ist merkwürdig, daß bei der Bildung der erwähnten Eisenpolverbindung Ozon entsteht, während im Grunde genommen Wasserstoffperoxyd-Bildung zu erwarten wäre, da nämlich die Eisenpolverbindung in dem schwefelsauren Milieu zersetzt wird. Wie schon eingangs darauf hingewiesen wurde, können dabei sehr wohl kleine H_2O_2 -Mengen entstehen; ihre Auffindung gelingt jedoch nicht, da das Wasserstoffperoxyd mit dem im Reaktionsgemisch verbliebenen, überschüssigen $K_2S_2O_8$ weiter reagiert, wobei neben dem Sauerstoff teilweise Ozon auftritt. Die Ozon-Bildung dürfte also eine Folge-Erscheinung der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung sein, wenn dieselbe unter dem Einfluß eines Oxydationsmittels stattfindet.

Zusammenfassung.

Es wurde das System $K_2S_2O_8/H_2SO_4$ untersucht und dabei festgestellt, daß das siedende Reaktionsgemisch bei niedriger H_2SO_4 -Konzentration Sauerstoff entwickelt. Wachsende H_2SO_4 -Konzentrationen bedingen Ozon-Bildung in zunehmender Menge, die jedoch bei einer optimalen H_2SO_4 -Konzentration ein Maximum hat. Bei noch höherer Schwefelsäure-Konzentration ($>3-n.$) entsteht bei gleichzeitiger Ozon-Abnahme Wasserstoffperoxyd in immer größeren Mengen.

Die Bildung von Wasserstoffperoxyd hängt mit der Verseifung der in diesem System unter gewissen Versuchs-Bedingungen entstehenden Caroschen Säure zusammen. Ozon entsteht neben Sauerstoff dadurch, daß das Wasserstoffperoxyd auf das verbliebene, überschüssige $K_2S_2O_8$ reduzierend wirkt.

Zugabe von Eisen(III)-verbindungen (Eisen(III)-hydroxyde und Eisen(III)-sulfat) bewirkt Ozon-Bildung auch bei denjenigen Schwefelsäure-Konzentrationen, wo sonst ohne die Eisen(III)-verbindung keine Ozon-Bildung wahrgenommen wird.

Eisen(II)-sulfat wirkt unter Umständen noch günstiger als Eisen(III)-sulfat, was wohl mit der induzierenden Wirkung des Ferro-Eisens zusammenhängt.

Andererseits ist zu beachten, daß Eisenverbindungen den Ozon-Zerfall befördern können.

Die Eisen(III)-hydroxyde, das Orthoferrihydroxyd und das γ -FeO.OH, zeigen in bezug auf ihre ozonisierende Fähigkeit ein individuelles Verhalten, indem unter anderen bei einer optimalen Eisen(III)hydroxyd-Menge ein Maximum der Ozon-Bildung durchlaufen wird.

Daraus wird gefolgert, daß eine vorübergehend auftretende, zersetzliche Eisen(III)-peroxydverbindung existenzfähig ist, deren Struktur der Caroschen Säure ähnlich ist (s. S. 1740). Damit diese Eisen(III)-polverbindung entsteht, muß die Oxydations-Geschwindigkeit mit der Auflösungs-Geschwindigkeit der Eisen(III)-verbindungen in Schwefelsäure Schritt halten, damit der günstige Moment der Bildung der leicht zersetzlichen Eisen(III)-peroxydverbindung nicht verpaßt wird. Dadurch wird erklärt, daß auch Eisen(III)-oxyde Ozon entwickeln können, wenn sie nur entsprechend löslich sind. Ähnlich verhielt sich übrigens der schwer lösliche Goethit (α -Fe $_2$ O $_3$, H $_2$ O). Zu geringe Löslichkeit beeinflußt die Ozon-Ausbeute ungünstig, zu schnelle Auflösung wirkt ozon-zersetzend.

Das Endergebnis einer jeden Reaktion im System $K_2S_2O_8/H_2SO_4$ ist das Produkt verschiedener Einzelvorgänge, welche die Ozon- und die H_2O_2 -Bildung sowohl günstig als auch ungünstig beeinflussen.