

einleiten könnte. Auf längere Zeit lassen sich allerdings die Ferro-Ionen vor dem Übergang in Fe^{+++} nicht schützen, offenbar wegen leichter Umlagerung von Eisen(II)-peroxydsalz zu Eisen(III)-salz. Zweiwertiges Eisen wirkt also nur induzierend²²⁾.

Wenn damit bewiesen ist, daß im System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ das dreiwertige Eisen in Form von festem Eisen(III)-hydroxyd den Fe^{++} -Ionen überlegen ist, so darf nicht vergessen werden, daß es dabei weniger auf das dreiwertige Eisen, sondern vielmehr auf die aktiven Wasserstoffe ankommt. Nach dieser Auffassung könnten natürlich auch andere Metalle, falls sie nicht hemmend wirken, die Rolle des Eisens übernehmen. Nun haben aber unsere früheren Untersuchungen²³⁾ gezeigt, daß die meisten amphoteren Metalloxyd-Wasser-Verbindungen keine Metallhydroxyde, sondern, ähnlich wie der Goethit, Oxydhydrate sind und demnach auch keine aktiven Wasserstoffe haben. Die an sich merkwürdige Sonderstellung der Eisenhydroxyde unter den Oxydhydraten erinnert an die besondere biologische Bedeutung des Eisens unter den Metallen. Dabei rücken die Hydroxyde des dreiwertigen Eisens in den Vordergrund, da letzteres bedeutend stabiler ist als die anderswertigen Stufen dieses Elements.

85. Alfons Krause und Z. Ernst: Die Oxydation von KJ mit H_2O_2 in Gegenwart von Eisen(III)-hydroxyden. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XXXII. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 27. Januar 1937.)

Die Reaktion zwischen H_2O_2 und KJ ist bekanntlich von dem pH der Lösung abhängig; in saurem Milieu verläuft sie schnell, bei neutraler Reaktion dagegen findet keine oder sehr geringe Jod-Ausscheidung statt²⁾. Im letzten Falle wird die Jod-Ausscheidung durch Ferro-Ionen sehr beschleunigt, worüber bereits genauere Untersuchungen vorliegen, die sich besonders mit der Bestimmung der Aktivierungszahlen und des Chemismus der Reaktion beschäftigen³⁾.

In einer Reihe von Untersuchungen von A. Krause und Mitarbeitern⁴⁾ konnte gezeigt werden, daß auch das dreiwertige Eisen in Form von festem Eisen(III)-hydroxyd Oxydationsprozesse mit H_2O_2 beschleunigen kann, was mit der Existenz von aktivem Wasserstoff im Eisen(III)-hydroxyd-Molekül und der Bildung einer Eisen(III)-peroxyd-Verbindung zusammenhängt.

²²⁾ H. Wieland u. W. Franke, l. c.; H. Wieland, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, Stuttgart 1933, S. 80ff.

²³⁾ vergl. A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 18 [1935].

¹⁾ XXXI. Mitteil. vergl. A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937].

²⁾ vergl. Abegg, Handb. d. anorgan. Chemie, II. Bd., 1. Abt., 95 [1908].

³⁾ J. Schönbein, Journ. prakt. Chem. [1] **79**, 65 [1860]; D. R. Hale, Journ. phys. Chem. **33**, 1633 [1929]; W. Manchot u. H. Schmid, B. **65**, 98 [1932]; W. Manchot u. W. Pflaum, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 1 [1933]; vergl. Abegg, Handb. d. anorgan. Chemie. 4. Bd., 3. Abt., 2. Tl. B, Lfg. 3, 689ff. [1935].

⁴⁾ vergl. Fußn. 1, ferner A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1982 [1936].

Nach diesen Erfahrungen war anzunehmen, daß auch die Eisen(III)-hydroxyde die Reaktion zwischen KJ und H_2O_2 induzieren würden. Wir verwendeten für unsere Untersuchungen, welche im neutralen Medium bzw. bei $pH = 5.5-6$ des destillierten Wassers ausgeführt wurden, verschiedene Eisen(III)-hydroxyde und Hydrate, wobei sich charakteristische Unterschiede ergaben.

Beschreibung der Versuche.

Es wurden Proben lufttrockner Eisen(III)-hydroxyde von je 0.2 g in 250-ccm-Erlenmeyerkolben mit 50 ccm 0.2-n. KJ + 50 ccm 0.3-proz. H_2O_2 versetzt und 7 Stdn. im Thermostaten bei $20^\circ C$ stehen gelassen. Genau so wurden Blindversuche ohne Eisen(III)-hydroxyde angesetzt. Obwohl die Jod-Ausscheidung fast sofort erfolgte und im Laufe der Zeit nicht mehr zunahm, titrierten wir (ohne anzusäuern) mit 0.01-n. $Na_2S_2O_3$ erst nach Ablauf der genannten Versuchsdauer. Zu diesem Zweck wurden 50 ccm Lösung vorsichtig abpipettiert. Die gefundenen Jodmengen waren zwar gering, jedoch gut reproduzierbar.

Wir verwendeten für die obigen Versuche folgende Eisen(III)-hydroxyde: 1) Das gewöhnliche Orthoferrihydroxyd, aus Ferrichlorid mit Ammoniak gefällt (A_1)⁵⁾. 2) Das ziegfelarbene Isoorthohydroxyd nach A. Krause und I. Garbaczówna⁶⁾. 3) Orthohydroxyd aus $FeCO_3 + H_2O_2$ nach A. Krause und I. Skorupska⁷⁾. 4) Polyorthohydroxyd nach A. Krause und M. Ciokówna⁸⁾. Die unter 1—4 genannten Hydroxyde sind röntgenographisch amorph. 5) γ - $FeOOH$ nach A. Krause und K. Moroniówna⁹⁾. 6) α - $Fe_3O_3 \cdot H_2O$, Goethit nach Böhm¹⁰⁾.

Die Ergebnisse unserer Messungen finden sich in den folgenden Tabellen. Die J_2 -Werte sind in diesen auf das Gesamtvolumen von 100 ccm umgerechnet.

Tabelle 1.

50 ccm 0.2-n. KJ + 50 ccm 0.3-proz. H_2O_2 + Eisen(III)-hydroxyd. $t = 20^\circ C$. Versuchsdauer = 7 Stdn.

Nr.	Untersuchtes Hydroxyd	ccm $n/100$ - $Na_2S_2O_3$
1	0.0100 g	2.86—2.81* = 0.05
2	0.0500 g	5.25—3.54* = 1.71
3	0.1000 g	6.50—3.54* = 2.96
4	0.1500 g	7.65—3.54* = 4.11
5	0.2000 g	8.62—2.10* = 6.52
6	0.5000 g	15.64—2.81* = 12.83
7	1.0000 g	27.12—1.42* = 25.70
8	0.2000 g Isoorthohydroxyd (2)	8.36—1.75* = 6.63
9	0.2000 g Orthohydroxyd (3)	15.15—1.57* = 13.58
10	0.2000 g Polyorthohydroxyd (4)	7.74—1.20* = 6.54
11	0.2000 g γ - $FeOOH$	4.23—1.42* = 2.81
12	0.2000 g α - $Fe_3O_3 \cdot H_2O$	2.07—2.03* = 0.04

Tabelle 2.

0.2000 g Orthohydroxyd (A_1) + KJ + H_2O_2 in verschiedener Konz. $t = 20^\circ C$. Versuchsdauer = 7 Stdn.

Nr.	KJ + H_2O_2	ccm $n/100$ - $Na_2S_2O_3$
1	50 ccm 0.02-n. KJ + 50 ccm 0.3% H_2O_2	2.30—0.40* = 1.90
2	50 ccm 0.02-n. KJ + 50 ccm 0.03% H_2O_2	1.95—0.45* = 1.50
3	50 ccm 0.4-n. KJ + 50 ccm 0.6% H_2O_2	10.21—1.48* = 8.73
4	50 ccm 0.4-n. KJ + 50 ccm 0.3% H_2O_2	10.58—1.40* = 9.18

Die mit * versehenen Zahlen betreffen die in den Blindproben ausgeschiedenen J_2 -Mengen.

⁵⁾ vergl. A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 18 (1935).

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 296 (1933).

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **216**, 379 (1934).

⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 23 (1932).

⁹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 203 (1934).

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **149**, 212 (1925).

Die Wirkungsweise der Eisen(III)-hydroxyde ist in sämtlichen Fällen die einer Induktion, wobei es, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, auch auf die Substanzmenge ankommt. Die J_2 -Werte sind nämlich ziemlich genau den angewandten Orthohydroxydmengen proportional (Tab. 1, Nr. 1—7). Desgleichen ist auch die KJ-Konzentration von Bedeutung, dagegen scheint die H_2O_2 -Konzentration wenig Einfluß zu haben (Tab. 2, Nr. 1—4). Das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen besteht aber darin, daß die induzierte Jodmenge für jedes Eisen(III)-hydroxyd charakteristisch ist. Die stärksten Induktionswirkungen zeigen die amorphen Eisen(III)-hydroxyde (Tab. 1, Nr. 1—10); aber auch unter ihnen findet man ein ganz verschiedenes Verhalten. Am stärksten wirkt das röntgenographisch amorphe Orthohydroxyd von A. Krause und L. Skorupska (Tab. 1, Nr. 9). Das γ -FeOOH wirkt schwächer als die Orthohydroxyde, und der Goethit zeigt keine Wirkung (Tab. 1, Nr. 11 und 12).

Unseres Erachtens hängen diese Unterschiede mit dem Aktivitätsgrad der in den OH-Gruppen der Eisen(III)-hydroxyde vorhandenen aktiven Wasserstoffe zusammen. Infolge hydrierender Wirkung dieser Wasserstoffe auf H_2O_2 entsteht ein Eisen(III)-peroxyd¹¹⁾, welches bei der Reaktion der J_2 -Bildung aus KJ jedenfalls stärker wirkt als H_2O_2 und vielleicht mit der Wirkungsweise von Ozon auf KJ in gewissem Grade zu vergleichen ist. Bekanntlich macht Ozon aus neutraler KJ-Lösung bedeutend mehr Jod frei als H_2O_2 . Merkwürdig ist nur, daß die J_2 -Bildung so schnell zum Stillstand kommt; wahrscheinlich werden die aktiven Wasserstoffe schon in kurzer Zeit irgendwie „blockiert“, möglicherweise durch das im Verlauf dieser Reaktion entstehende KJO. Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Eisen(III)-hydroxyde bzw. der dabei ausgeschiedenen J_2 -Mengen stimmen gut mit anderen, bisher noch nicht veröffentlichten Beobachtungen über den Aktivitätsgrad der einzelnen Eisen(III)-hydroxyde überein. Die aktiven Wasserstoffe des Orthohydroxyds erwiesen sich bedeutend aktiver als diejenigen des γ -FeOOH¹²⁾, und der „fertige“ Goethit ist kein Hydroxyd sondern ein Oxydhydrat¹³⁾. Da ihm die aktiven Wasserstoffe fehlen¹⁴⁾, ist er auch nicht fähig, die Reaktion: $2 KJ + H_2O_2 = 2 KOH + J_2$ zu induzieren.

In diesem Zusammenhang wurde noch die Frage erörtert, ob der im heterogenen System bedingte Verlauf dieser Reaktion nicht nur darauf zurückzuführen sei, daß die dabei entstehenden OH'-Ionen durch das Eisenhydroxyd infolge Sorption weggefangen werden. Zu diesem Zweck wurden Sorptions-

Tabelle 3.

Sorption von etwa 0.001-n. KOH (100 ccm) durch 0.2 g Eisen(III)-hydroxyde; 100 ccm KOH = 12.70 ccm n_{100} -HCl (Blindversuch); t = 20°. Versuchsdauer = 7 Stdn.

Nr.	Untersuchtes Hydroxyd	Sorbiert
1	Orthohydroxyd A ₁	12.70— 9.70 = 3.00 ccm n_{100} -HCl
2	γ -FeOOH	12.70— 9.60 = 3.10 „ „
3	α -Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	12.70—11.10 = 1.60 „ „

¹¹⁾ vergl. Fußn. 4.

¹²⁾ A. Krause u. A. Lewandowski, in Kürze zu veröffentlichende Untersuchungen. ¹³⁾ vergl. Fußn. 5.

¹⁴⁾ A. Krause u. H. Krach, B. **69**, 2708 [1936].

versuche mit Orthohydroxyd (A_1), γ -FeOOH und Goethit als Sorbens in 0.001-n. KOH ausgeführt. Der genaue Vergleich dieser Proben ergab nach 7-stdg. Einwirkung und Filtration (auch der Blindprobe) gleich große Sorptions-Werte für Orthohydroxyd und γ -FeOOH, während α -Fe₂O₃·H₂O sehr wenig adsorbiert. Titriert wurde mit Methylorange als Indicator.

Allgemein gesagt, ist die KOH-Sorption nicht allein maßgebend für die J₂-Ausscheidung. Schließlich wurde noch festgestellt, daß bei der induzierten J₂-Bildung keine Adsorption des letzteren durch Eisen(III)-hydroxyde stattfindet.

Für die Gewährung eines Stipendiums einem von uns (Z. Ernst) sind wir der Direktion des Fundusz Kultury Narodowej sehr dankbar.

86. Karl Nerz und Carl Wagner: Untersuchungen über die durch Ferrosalz induzierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und phosphoriger Säure.

[Aus d. Institut für anorgan. u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 27. Januar 1937.)

Bei der Fentonschen Reaktion¹⁾ wird beobachtet, daß Weinsäure von Wasserstoffperoxyd nur dann oxydiert wird, wenn gleichzeitig Ferrosalz zugegen ist, das hierbei in Ferrisalz übergeht; Ferrisalz an sich ist wirkungslos. Das gleiche Verhalten findet man beim Einsatz von anderen oxydationsfähigen Stoffen an Stelle von Weinsäure. Ein besonders einfaches Beispiel ist nach H. Wieland und W. Franke²⁾ die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und phosphoriger Säure, da hier das Endprodukt einheitlich Phosphorsäure ist. Ein Äquivalent Ferro-Ion vermag unter geeigneten Bedingungen 20 und mehr Äquivalente Wasserstoffperoxyd zur Umsetzung mit phosphoriger Säure zu aktivieren.

Hierfür ergibt sich folgende ganz allgemeine Deutung: a) Das Ferro-Ion überträgt über geeignete Zwischenstufen (Fe^{IV}?) Sauerstoff aus dem Wasserstoffperoxyd auf phosphorige Säure in einer prinzipiell beliebig oft wiederholbaren Reaktionskette, in der wieder Ferro-Ion zurückgebildet wird (Ferro-Ion als Katalysator). b) Gleichzeitig geht Ferro-Ion oder ein Zwischenprodukt der Reaktionsfolge a) in Ferri-Ion über, das nicht mehr zur Sauerstoffübertragung befähigt ist (Kettenabbruch).

Über die Teilreaktionen der Kette sowie des Kettenabbruchs sind Einzelheiten bisher noch nicht bekannt. Wegen des sehr raschen Reaktionsverlaufes³⁾ versagen die üblichen Methoden der Reaktionskinetik. Prinzipiell sollte die Ermittlung der Reaktionswege möglich sein durch Bestimmung des Umsatzverhältnisses von Wasserstoffperoxyd zu Ferrosalz bei Variation der Konzentrationen der einzelnen Reaktionsteilnehmer. Die hierzu angestellten Versuche haben keine volle Aufklärung erreichen lassen, sondern geben nur für Teilstücke eine gewisse Kenntnis.

Beim Eintropfenlassen von angesäuerter Ferrosalz-Lösung in die Mischung von phosphoriger Säure, Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure

¹⁾ Fenton, Journ. chem. Soc. London **65**, 899 [1894]; vergl. ferner H. Wieland und W. Franke, A. **457**, 1 [1927]; **464**, 101 [1928]; **475**, 1 [1929].

²⁾ A. **475**, 1 [1929].

³⁾ H. Wieland u. W. Franke, l. c.