

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.

unter Ausschluß von Luft (Durchleiten von CO_2) wird beobachtet, daß die umgesetzte Menge Wasserstoffperoxyd zunächst etwa proportional der zugesetzten Ferrosalzmenge ansteigt und dann einen Grenzwert, entsprechend der Wasserstoffperoxyd-Anfangsmenge, erreicht (Fig. 1). Bei diesen Versuchen wurde absichtlich in ziemlich stark saurer Lösung gearbeitet, um die Wasserstoffperoxyd-Zersetzung unter Sauerstoff-Entwicklung möglichst gering zu machen. Aus Fig. 1 sind folgende Einzelheiten zu erwähnen:

1) Bei konstanter Hydroperoxyd-Menge (4 MMol) sind die Umsatzkurven von der Menge der phosphorigen Säure nicht wesentlich abhängig, sofern diese in größerem Überschuß vorliegt (20 und 40 MMol, Kurve a und b). Nur bei sehr kleinem Überschuß an phosphoriger Säure (Kurve c) sind die Umsätze geringer.

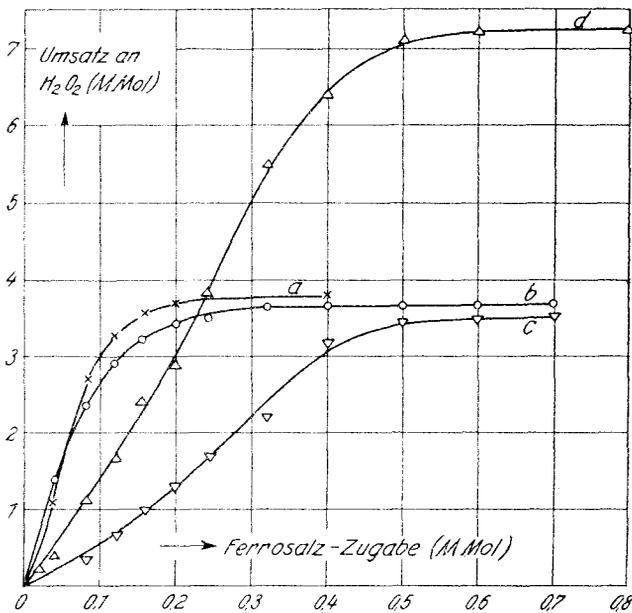


Fig. 1. Umsatzkurven in sauerstoff-freien Lösungen.

Zusammensetzung der Ausgangslösungen:

- a) 4 MMol H_2O_2 + 20 MMol H_3PO_3 + 40 MMol H_2SO_4 in 100 ccm
- b) 4 „ „ + 40 „ „ + 40 „ „ „ 100 „
- c) 4 „ „ + 5 „ „ + 40 „ „ „ 100 „
- d) 8 „ „ + 20 „ „ + 40 „ „ „ 100 „

Je 100 ccm Ausgangslösung werden in einem Becherglas kräftig gerührt, während gleichzeitig ein starker CO_2 -Strom hindurchgeleitet wird. Nachdem so alle Luft verdrängt ist, läßt man bei Zimmertemperatur innerhalb von 5 Min. 20 ccm Lösung hintropfen, die in 20 ccm je 10 MMol H_2SO_4 sowie die auf der Abszisse von Fig. 1 angegebene Menge Ferrosulfat enthält. Wenn alles zugeflossen ist, wird einige Min. gewartet und das nicht umgesetzte H_2O_2 jodometrisch bestimmt⁴⁾.

2) Bei konstantem Überschuß von phosphoriger Säure (20 MMol) verläuft die Umsatzkurve für die größere Hydroperoxydmenge (8 MMol, Kurve d)

⁴⁾ vergl. H. Wieland u. W. Franke, l. c.

im Anfangsteil tiefer als für die geringere Hydroperoxyd-Menge (4 MMol, Kurve a); die spätere Überschneidung der Kurven a und d ist einfach durch den höheren Grenzwert für Kurve d, entsprechend dem größeren Hydroperoxyd-Vorrat, gegeben.

Bei Ausschluß von Luft scheint somit das Wasserstoffperoxyd eine bevorzugte Rolle für den Kettenabbruch zu übernehmen⁵⁾, ohne daß eine Einzelformulierung gegeben werden kann. Hier scheint die Hauptschwierigkeit für ein Gesamtreaktionsbild zu liegen.

Vorstehende Angaben beziehen sich auf eine Eintropfzeit der Ferro-Lösung von jeweils 5 Min. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Eintropfzeit gibt Fig. 2 wieder. Bei rascherem Eintropfen werden wesentlich kleinere Umsätze erreicht, insbesondere beim Einstürzen der Ferrosalzlösung (Zeitkoordinate 0). Rasches Einlaufen der Ferro-Lösung bedeutet erhöhte Konzentration der Kettenträger und weist auf größere Möglichkeit der gegenseitigen Vernichtung der Kettenträger (z. B. $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{IV}} \rightarrow 2\text{Fe}^{\text{III}}$) hin. Gegenüber dem einfachen Zusammenstürzen mit unübersichtlichen Verhältnissen der zeitlich-räumlichen Konzentrationsverteilung scheint das Eintropfverfahren gewisse Vorteile zu haben.

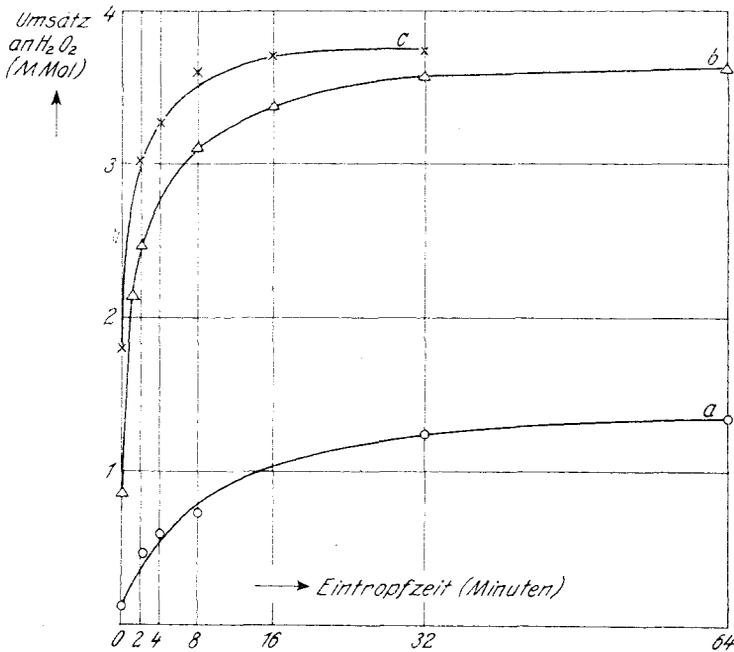


Fig. 2. Umsatzkurven in luftfreier Lösung bei veränderter Eintropfzeit der Ferro-Salzlösung.

Zusammensetzung der Ausgangslösung:

4 MMol H_2O_2 + 20 MMol H_3PO_3 + 40 MMol H_2SO_4 in 100 ccm.

Hierzu wurden unter kräftigem Rühren zugetropft:

- a) 0.05 MMol Ferrosalz + 10 MMol H_2SO_4 in 20 ccm
- b) 0.10 „ „ + 10 „ „ „ 20 „
- c) 0.16 „ „ + 10 „ „ „ 20 „

⁵⁾ Eine analoge Feststellung findet sich bereits bei H. Wieland u. W. Franke, l. c.

Wenn kein Kohlendioxyd durch die Lösung geleitet wird, somit die Lösungen noch lufthaltig sind, erhält man für den Umsatz an Hydroperoxyd als Funktion der Ferrosalzmenge eine S-Kurve (Kurve b in Fig. 3) und beim Durchleiten von Sauerstoff ist selbst bei größeren Zugaben von Ferrosalz der Umsatz an Hydroperoxyd praktisch gleich Null (Kurve c in Fig. 3).

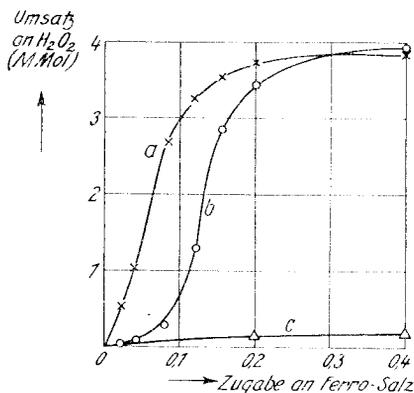


Fig. 3. Umsatzkurven mit und ohne Anwesenheit von Sauerstoff.

In je 100 ccm Ausgangslösung (4 MMol H₂O₂ + 20 MMol H₃PO₃ + 40 MMol H₂SO₄) wurden je 20 ccm Lösung mit der angegebenen Ferrosalzmenge in 5 Min. unter kräftigem Rühren hinzugesetzt.

- Ohne Sauerstoff (Durchleiten von CO₂).
- Lufthaltige Lösung, ohne Durchleiten von Gas während des Versuchs.
- Mit Sauerstoff (Durchleiten von O₂).

Sauerstoff scheint somit die Reaktionsketten vorzugsweise abzubrechen. Die S-Kurve b) in Fig. 3 kommt offenbar dadurch zustande, daß die Lösung zunächst einen gewissen Sauerstoffvorrat enthält, nach dessen Verbrauch die Gliederzahl der Reaktionsketten ungefähr den gleichen Wert wie bei Ausschluß von Sauerstoff annimmt, da die Nachdiffusion des Luftsauesstoffes nicht rasch genug erfolgt, wie durch besondere Versuche im einzelnen bestätigt werden konnte.