

Über die Selbstzersetzung von Wasserstoffsperoxyd.

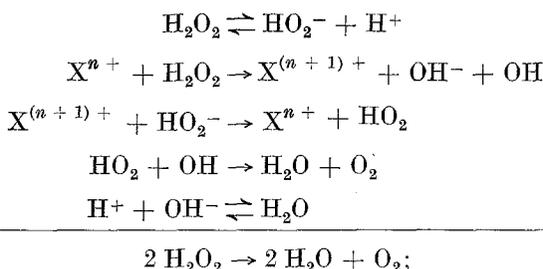
Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Unter Selbstzersetzung von Wasserstoffsperoxyd sei eine solche Zersetzung von H_2O_2 in H_2O und O_2 verstanden, die *nicht* unter die wohlbekannte Gruppe der „Redox“-Katalysen des Wasserstoffsperoxyds eingereiht werden kann, die also nicht etwa im Wege eines X^{n+} -Ionen-zusatzes unter Ausbildung des betreffenden stationären Zustandes zustande kommt, gemäß dem Schema¹:



während solcherart der Ablauf dieser Bruttoreaktion gewissermaßen nur indirekt, aus der Kombination zweier unabhängiger, in ihrer gemeinsamen Komponente gegenläufiger Vorgänge resultiert, so sei Selbstzersetzung bruttogemäß wohl der gleiche Vorgang, doch nicht über einen stationären Zustand laufend, sondern gebunden an die Molekül-gattung „Wasserstoffsperoxyd“ als solche.

Der Mechanismus einer solchen Selbstzersetzung scheint mir in recht gesicherter Weise dargelegt werden zu können. Wenn ich aber, hieran anschließend, im folgenden den weiteren Versuch unternehme, einer

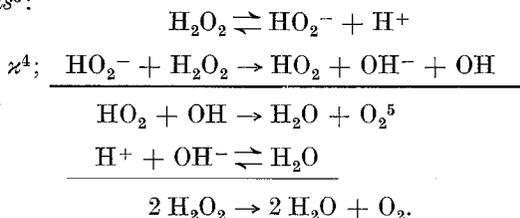
¹ Siehe z. B. E. Abel, Z. Elektrochem. **14**, 598 (1908); Mh. Chem. **41**, 405 (1920); **79**, 457 (1948).

Hypothese Raum zu geben zur Deutung des — meines Erachtens gleichen — Mechanismus der *Wasserstoffsperoxyd-Katalysen durch kolloidale Metalle*, so bin ich mir bewußt, hiermit ein Problem aufzuzeigen, dessen Lösung keineswegs so gesichert erscheint, als daß es nicht einer tiefergehenden experimentellen und theoretischen Erkundung bedürftig wäre.

Es kann seit *F. Haber*² kaum einem Zweifel unterliegen, daß

A. der Mechanismus der Selbstzersetzung

keineswegs mit deren Bruttoreaktion, weder in obiger, noch in der „hälftig“ angeschriebenen Form identisch ist. Gerade aber die dieser negativen Aussage gegenüberstehende, auf *Haber* zurückgehende positive Erkenntnis von der Wirksamkeit des Wasserstoffsperoxyds ist es, die, scheint mir, zwingend auf die Möglichkeit eines Selbstzerfalles von chemisch reinem H_2O_2 , so geringfügig dieser auch sein mag, hinweist. Denn, da Wasserstoffsperoxyd in der Molgattung H_2O_2 ein Oxydationsmittel, in der Molgattung — seinem Dissoziationsprodukte — HO_2^- ein Reduktionsmittel enthält, so muß es, von H_2O_2 aus besehen, zu dessen Reduktion, von HO_2^- aus besehen, zu dessen Oxydation kommen können, im Ergebnis zu *Selbstreduktion* von Wasserstoffsperoxyd im Wege des *Mechanismus*³:

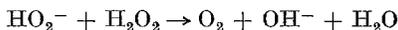


Dieser Mechanismus führt zu der *Kinetik*

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \varkappa [\text{HO}_2^-] [\text{H}_2\text{O}_2],$$

² *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — *F. Haber* und *J. Weiß*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **147**, 332 (1934).

³ Nächst dieser Auffassung kommen, soweit ich sehe, *A. Simon* und *M. Marchand* [Z. anorg. allg. Chem. **262**, 192 (1950)], die jedoch die Wechselwirkung zwischen H_2O_2 und HO_2^- in der Reaktion



sehen, „in einer Form, die vollkommen analog läuft dem von *Haber* und *Weiß*, sowie von *Simon* und Mitarbeitern angegebenen Zersetzungsschema für die H_2O_2 -Katalyse“; daß dieses Zersetzungsschema nicht richtig ist, wurde von mir wiederholt dargetan und diskutiert [Mh. Chem. **79**, 457 (1948); **80**, 776 (1949); **81**, 685 (1950)].

⁴ \varkappa ist der Geschwindigkeitskoeffizient der geschwindigkeitbestimmenden — unterstrichenen — Reaktion.

⁵ Siehe Anm. 1, drittzierte Arbeit, speziell S. 459, Anm. 10.

und da unter den obwaltenden Bedingungen

$$[\text{HO}_2^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{K [\text{H}_2\text{O}_2]},$$

wo K die Dissoziationskonstante von H_2O_2 ist, so ist weiterhin

$$v = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \bar{\kappa} [\text{H}_2\text{O}_2]^{3/2}, \quad \kappa = 2 \kappa \sqrt{K},$$

und integriert, wenn $a - x$ die Momentankonzentration von H_2O_2 ist,

$$\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} = 2 \bar{\kappa} t.$$

Ein experimenteller Beleg für diese Kinetik könnte erst dann erbracht werden, wenn Wasserstoffsperoxyd vorläge, das den angegebenen Voraussetzungen völliger Reinheit entspräche, bei völligem Ausschluß jeglicher Einwirkung seitens der Begrenzungsflächen. Ob solche extreme Bedingungen experimentell zu erreichen sind, bleibe dahingestellt. Wohl aber scheint es mir nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse, zu einer zumindest größenordnungsmäßigen Angabe des Zahlenwertes des Geschwindigkeitskoeffizienten κ der Selbstzerersetzung zu gelangen, da auf diese Weise das Ziel gegeben wäre, dem Reinigung und Aufbewahrung von Wasserstoffsperoxyd zuzustreben hätte.

Der Weg dahin scheint mir gangbar, denn da die Zersetzung *alkalischer* Wasserstoffsperoxydlösungen in Hinblick auf die Rolle, die das HO_2^- -Ion spielt, ganz offenbar dem gleichen Mechanismus unterliegt wie die vorhin diskutierte Selbstzerersetzung neutralen Wasserstoffsperoxyds, und die Literatur über den Verlauf der Zersetzung solcher Lösungen Angaben enthält — allerdings spärliche und bei weitem nicht so exakte, als es wünschenswert wäre⁶ —, so muß die Untersuchung der

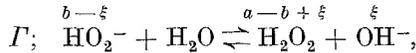
⁶ Soweit die Durchsicht der Literatur mir gezeigt hat, liegt kaum eine Untersuchung vor, die bei systematischer Variation der Versuchsbedingungen und unter Beachtung aller Begleitumstände geradewegs der *Kinetik* dieser Zersetzung gegolten hätte (siehe übrigens Anm. 20); solche Zersetzung wurde im allgemeinen nur vergleichsweise und daher nicht immer mit hinreichender Präzision kinetisch verfolgt. Dies sei im Hinblick auf die nachstehend berechneten Zahlenwerte vorausgeschickt. Daß trotzdem aus den solcherart vorliegenden Daten gewisse Schlüsse gezogen werden können, erscheint mir kaum zweifelhaft. — Über die Empfindlichkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit gegenüber OH^- siehe etwa *G. Lemoine*, C. R. Acad. Sci. Paris **161**, 47 (1915); Bull. Soc. chim. France **19**, 354, 401 (1916).

⁷ Diese Voraussetzung wird um so eher zutreffen, je größer das Verhältnis $(\text{H}_2\text{O}_2) : (\text{OH}^-)$ ist, sie sei jedoch mangels näherer Daten im Gesamtumfange des Alkalizusatzes angenommen; dies bedeutet, daß bei überschüssigem Alkali — (NaOH) — Na_2O_2 als weithin zu NaHO_2 hydrolysiert betrachtet wird.

B. Kinetik der Zersetzung alkalischer Wasserstoffsuperoxyd-lösungen

Antwort auf die gestellte Frage geben können.

Es sei vorausgesetzt⁷, daß Zusatz von Alkali (OH^- -Ionen) zu H_2O_2 zu in stöchiometrischem Sinne einheitlichem saurem Alkaliperoxyd NaHO_2 ⁸ führt, die praktisch vollkommen zu HO_2^- dissoziiert sei. Dieses letztere Ion erfährt Hydrolyse im Sinne der Umsetzung



so daß die (Anfangs-)Konzentrationen (Mol/l) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ⁹, $[\text{HO}_2^-]$ und $[\text{OH}^-]$ durch die oberhalb der Symbole angeführten Ausdrücke gegeben sind, sofern die der Zersetzung anheimfallende alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung an stöchiometrischen Anfangskonzentrationen (pro Liter) a Mole H_2O_2 und b Mole OH^- enthält und ξ (Mol/l) das Ausmaß der Hydrolyse bedeutet¹⁰. Aus der Hydrolysekonstante Γ :

$$\Gamma = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HO}_2^-]} = \frac{(a-b+\xi)\xi}{b-\xi} = \frac{K_w}{K}^{11},$$

berechnet sich

$$\xi = \frac{a-b+\Gamma}{2} \left\{ \sqrt{\frac{4b\Gamma}{(a-b+\Gamma)^2} + 1} - 1 \right\}.$$

Der oben angegebene geschwindigkeitbestimmende Teilvorgang $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2$ führt mithin für die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \varkappa [\text{HO}_2^-] [\text{H}_2\text{O}_2] = \varkappa II; \quad II = [\text{HO}_2^-] [\text{H}_2\text{O}_2],$$

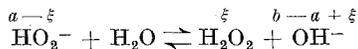
so daß sich für die Anfangsgeschwindigkeit v_0 ergibt:

$$v_0 = \left(- \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{t=0} = 2 \varkappa (a-b+\xi) (b-\xi)$$

⁸ Siehe etwa *E. Wiegel*, Z. physik. Chem. **143**, 81 (1929). — *H. T. Calvert* [Z. physik. Chem. **38**, 513 (1901)] gelangt im Wege von Verteilungs- und Gefrierpunktmessungen zur Formel NaO_2 für Natriumperoxyd. Wie eine kritische Durchsicht seiner Zahlenreihen zu ergeben scheint, liegt indessen keine zuverlässige Grundlage für diese Formel vor.

⁹ Eckige Klammerung bedeutet die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration.

¹⁰ Die Ableitung ist für den Fall $b < a$ gegeben. Die Endformeln für $[\text{H}_2\text{O}_2]$ und $[\text{HO}_2^-]$ sind von dieser Spezialisierung unabhängig; für ξ sind, wenn $b > a$, gemäß



in der angegebenen Formel a und b gegeneinander zu vertauschen.

¹¹ $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

$$= \frac{\kappa}{2} (a - b - \Gamma + R) (a + b + \Gamma - R),$$

wo

$$R = \sqrt{(a - b)^2 + \Gamma \{2(a + b) + \Gamma\}},$$

und weiterhin für die Geschwindigkeit $v \left(= \frac{dx}{dt} \right)$ zur Zeit t :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\kappa}{2} (a - b - \Gamma - x + R_x) (a + b + \Gamma - x - R_x),$$

wo

$$R_x = \sqrt{(a - b - x)^2 + \Gamma \{2(a + b - x) + \Gamma\}}.$$

Diese Beziehungen sind zweier Extremlagen fähig, je nachdem H_2O_2 gegenüber OH^- hinreichend überschüssig oder unterschüssig ist, um die Hydrolyse so weitgehend zurückzudrängen, daß ξ neben b und $a - b$, bzw. neben a und $b - a$ vernachlässigt werden kann; dann gilt innerhalb der betreffenden Bereiche im ersteren Falle

$$v_0 = 2 \kappa b (a - b), \quad \ln \frac{a - b}{a - b - x} = 2 \kappa b t,$$

im letzteren Falle

$$v_0 = 2 \kappa a \xi = 2 \kappa \Gamma \frac{a^2}{a - b}; \quad \ln \frac{a}{a - x} - \frac{b x}{a(a - x)} = 2 \kappa \Gamma t.$$

Wenn nun auch nicht hinreichendes Versuchsmaterial vorliegt, um an Hand dieser Beziehungen den Geschwindigkeitskoeffizienten κ exakt — nicht bloß der Größenordnung nach — festzulegen, so scheint mir dem entwickelten Mechanismus ein auffälliges, den Versuchsdaten, soweit ich sehe, klar zu entnehmendes Verhalten die erforderliche Stütze zu geben: das Vorliegen von *Geschwindigkeitsmaxima* bei Variation des Alkalizusatzes (b) unter Festhaltung der Wasserstoffsuperoxydkonzentration (a). Das Auftreten solcher Maxima im Bereiche alkalischer H_2O_2 -Lösungen wird in der Literatur unter verschiedenartigen Bedingungen angemerkt¹², doch scheint dieses Verhalten gerade den Forschern,

¹² G. Phragmen, Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst. 5, Nr. 22, 1 (1919). — L. Pisarzhevskii und V. Roiter, Chem. Abstr. 21, 2414 (1927). — Tschugajeff und I. Bikerman, Z. anorg. allg. Chem. 172, 227 (1928), mitgeteilt von E. Fritzmann. — V. G. Morales, Rev. acad. cienc. Madrid 28, 38 (1931). — Cochet und Perchet, Chim. et Ind. 28, 785 (1932), mitgeteilt von V. Makow. — A. Sieverts und H. Brünig, Z. anorg. allg. Chem. 204, 291 (1932). — I. S. Teletov und N. A. Braunshtein, Chem. Abstr. 34, 669 (1940). — I. S. Teletov und D. N. Gritzan, Chem. Abstr. 37, 3659, 6526 (1943). — P. Pierron, C. R. Acad. Sci. Paris 222, 1107 (1946); Bull. Soc. chim. France 1949, 754. — Siehe ferner W. M. Wright und E. K. Rideal, Trans. Faraday Soc. 24, 530 (1928). — W. M. Wright, ebenda 24, 539 (1928). — H. v. Euler und B. Jansson, Mh. Chem. 53/54, 1014 (1929). — Zusammenfassungen: W. Machu, Das Wasserstoffsuperoxyd und die Perverbindungen. Wien: Springer-Verlag. 1937. — O. Kausch, Das Wasserstoffsuperoxyd (Eigen-

die dieses Gebiet erstmalig und weitgehendst untersucht haben, und deren Ergebnisse vor einem halben Jahrhundert, in der Frühzeit physikalisch-chemischer Forschung nachhaltiges Aufsehen erregt haben — *G. Bredig* und seiner Schule —, merkwürdigerweise entgangen zu sein.

Daß der entwickelte Mechanismus zu einem Geschwindigkeitsmaximum führt, ist unmittelbar ersichtlich, denn die Geschwindigkeit als Produkt zweier Faktoren nähert sich der Null mit Annäherung jedes der beiden Faktoren, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{HO}_2^-]$, gegen Null¹³. Durch Differentiation findet man leicht, daß bei konstantem a das Produkt II zu einem Maximum (II_{max}) wird bei

$$b_{\text{max}} = \frac{a}{2} + \Gamma.$$

Mit dem Zahlenwerte von Γ (25° C):

$$\Gamma = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,27 \cdot 10^{-12} \cdot 14} = 4,4 \cdot 10^{-3}$$

wird b_{max} , die Konzentrationen ausgedrückt in Millimolen pro Liter,

$$b_{\text{max}} = \frac{a}{2} + 4,4.$$

Tabelle 1 umfaßt die Versuchsdaten, die der *Bredigschen* Schule¹⁵ entstammen. Sie sind, soweit ich der Literatur entnehmen kann, die einzigen unter möglichstem Ausschluß von Fehlerquellen durchgeführten Messungen der Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd jeweils konstanter Konzentration unter systematischer Variierung des Zusatzes an Alkali im Bereiche $(\text{OH}^-) \gg (\text{H}_2\text{O}_2) \gg [\text{H}_2\text{O}_2]$. Die Bruttokonzentrationen an letzterem (b) finden sich in Kol. 1 eingetragen. Kol. 3, 12, 21, 30, 39 enthalten die nach obigen Formeln berechnete Konzentration an H_2O_2 — $[\text{H}_2\text{O}_2]$ —, Kol. 4, 13, 22, 31, 40 jene an HO_2^- — $[\text{HO}_2^-]$ —; in die unmittelbar nachfolgenden Kol. (5, 14, 23, 32, 41) sind die Produkte II

schaften, Herstellung und Verwendung)¹⁴; Monographien über chemisch-technische Fabrikmethoden. Halle a. S.: W. Knapp. 1938.

¹³ Die Zersetzungsgeschwindigkeit alkalifreien Wasserstoffsuperoxyds ist so geringfügig (siehe weiter unten), daß diese außer Betracht bleiben kann.

¹⁴ *K.*, Dissoziationskonstante von H_2O_2 : $(1,74 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$ (20° C) [*M. G. Evans* und *N. Uri*, Trans. Faraday Soc. 45, 224 (1949)], woraus sich mit der Neutralisationswärme von + 8600 cal [*R. A. Joyner*, Z. anorg. allg. Chem. 77, 103 (1912)] $2,3 \cdot 10^{-12}$ (25° C) berechnet; $2,4 \cdot 10^{-12}$ (25° C) [*R. A. Joyner*, l. c.); $1,55 \cdot 10^{-12}$ (20° C) [*V. A. Kargin*, Z. anorg. allg. Chem. 183, 77 (1929)]. — Siehe auch *W. T. K. Wynne-Jones*, J. Chim. phys. 46, 337 (1949).

¹⁵ *G. Bredig* und *R. Müller v. Berneck*, Z. physik. Chem. 31, 258 (1899) [Tabellen 12 und 13; $(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3 = 20,8$ und 23,8]. — *G. Bredig* und *W. Reinders*, Z. physik. Chem. 37, 323 (1901) [Tabelle 1; $(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3 = 45$]. — *D. McIntosh*, J. physik. Chem. 6, 15 (1902) [Tabelle VIII; $(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^3 = 25$]. — *G. Bredig* und *M. Fortner*, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 798 (1904). — Siehe auch *G. Bredig*, Anorganische Fermente. Leipzig: W. Engelmann. 1901.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$b \cdot 10^3 =$ $=(OH^-) \cdot 10^3$	$a = (H_2O_2) = 20,8 \cdot 10^{-3}$								
	$(OH^-)_{max.}$ $\cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$II \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$2 \times$	$Pt : \frac{1}{300\,000}$		
							$v_{Pt} \cdot 10^6$	$t'_{50\%}$	$2 \times Pt$
1000	14,8	—	—	—	—	—	—	—	—
500		—	—	—	—	—	—	—	—
390		0,25	20,6	5,2	5,6	(1,1)	90	—	17,3
250		—	—	—	—	—	—	—	—
125		0,84	20,0	16,8	(68)	(4,0)	350	34	20,9
62,5		2,0	18,8	37,6	21	0,56	490	34	13,0
31,2		4,6	16,2	75	15	0,2	800	22	10,8
15,6		10,0	10,8	108	10	0,09	630	25	5,8
7,8		16,2	4,1	67	8,5	0,13	580	24	8,7
5,0		—	—	—	—	—	—	—	—
3,9		17,7	3,1	55	—	—	360	28	6,6
1,95		—	—	—	—	—	—	—	—
1,0		—	—	—	—	—	—	—	—
0,195		—	—	—	—	—	—	—	—
0,00		20,8	—	—	—	$\sim 0,5$	74	—	—
1		11	12	13	14	15	16	17	18
$b \cdot 10^3 =$ $=(OH^-) \cdot 10^3$	$a = (H_2O_2) = 23,8 \cdot 10^{-3}$								
	$(OH^-)_{max.}$ $\cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$II \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$2 \times$	$Pt : \frac{1}{300\,000}$		
							$v_{Pt} \cdot 10^6$	$t'_{50\%}$	$2 \times Pt$
1000	16,3	0,11	23,7	2,6	~ 0	—	43	520	16
500		0,22	23,6	5,2	~ 0	—	80	162	15
390		—	—	—	—	—	—	—	—
250		0,51	23,3	12	~ 0	—	200	70	16
125		1,0	22,8	23	2	0,1	370	34	16
62,5		2,4	21,4	51,5	5	0,1	430	34	8,4
31,2		6	17,8	107	53	0,5	650	22	6,1
15,6		12,3	11,5	142	35	0,25	480	25	3,4
7,8		18,7	5,1	95	17	0,18	460	24	4,9
5,0		—	—	—	—	—	—	—	—
3,9		20,6	3,2	66	13,5	0,2	390	28	5,9
1,95		22,2	1,6	36	11,5	0,32	270	34	7,5
1,0		—	—	—	—	—	—	—	—
0,195		—	—	—	—	—	—	—	—
0,00		23,8	—	—	—	~ 7	—	~ 70	—

1	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$b \cdot 10^3 =$ $(OH^-) \cdot 10^3$	$\alpha = (H_2O_2) = 45 \cdot 10^{-3}$								
	$(OH^-)_{max} \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$II \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$2 \times$	$Au : \frac{1}{80\ 000}$		
							$v_{Au} \cdot 10^6$	$t'_{50\%}$	$2 \times_{Au}$
1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500	—	—	—	—	—	—	—	—	—
390	—	—	—	—	—	—	—	—	—
250	—	0,94	44	41,5	20,2	0,5	82	268	2,0
125	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62,5	—	6,7	38,3	257	22,4	0,09	625	39	2,4
31,2	26,9	19,6	25,4	500	39	0,08	1680	17	3,4
15,6	—	31,3	13,7	430	39	0,09	1690	14	3,9
7,8	—	38,0	7,0	266	33	0,13	1520	17	5,7
5,0	—	40,5	4,5	182	18,7	0,10	1130	23	6,2
3,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,95	—	43,2	1,8	76	11,4	0,15	705	34	9,3
1,0	—	—	—	—	—	—	290	79	7,2
0,195	—	44,8	0,18	8,0	0,8	0,10	48	1300	6,0
0,00	—	45,0	—	—	—	—	—	—	—

1	29	30	31	32	33	34	35
$b \cdot 10^3 =$ $(OH^-) \cdot 10^3$	$\alpha = (H_2O_2) = 25 \cdot 10^{-3}$						
	$(OH^-)_{max} \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$II \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$2 \times$	$Ag : \frac{1}{180\ 000}$
							$t'_{50\%}$
1000	—	0,11	24,9	2,8	5,6	(2,0)	—
500	—	0,23	24,8	5,7	5,1	(0,9)	—
390	—	—	—	—	—	—	—
250	—	0,53	24,5	12,9	3,3	0,27	143
125	—	1,06	24,0	25,4	6,9	0,27	7,4
62,5	—	2,62	22,4	58,6	5,0	0,09	—
31,2	16,9	5,82	19,2	112	14,8	0,13	14,7
15,6	—	13,2	11,75	156	29,0	0,19	69,0
7,8	—	19,2	6,6	111,5	13,9	0,13	—
5,0	—	—	—	—	—	—	—
3,9	—	21,8	3,2	69,5	8,9	0,13	—
1,95	—	23,3	1,65	38	8,1	0,31	—
1,0	—	—	—	—	—	—	—
0,195	—	—	—	—	—	—	—
0,00	—	25,0	—	—	0,7	—	—

1	36	37	38	39	40	41	42
$b \cdot 10^3 =$ $[(OH^-) \cdot 10^3]$	$\alpha = (H_2O_2) = 100 \cdot 10^{-3}$						
	Pd : $\frac{1}{100000}$		$\frac{1}{20000}$				
	$(OH^-)_{max} \cdot 10^3$	$t_{50\%}$	$(OH^-) \cdot 10^3$	$[H_2O_2] \cdot 10^3$	$[HO_2^-] \cdot 10^3$	$II \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$
1000	48	0,33	97,7	0,32	31	1,3	
500	28	10	90,5	9,5	860	≥ 4	
390	—						
250	15						
125	—						
62,5	54,4	10					
31,2		—					
15,6		19					
7,8		—					
5,0		—					
3,9		30					
1,95		—					
1,0		—					
0,195		—					
0,00		—					

dieser beiden Konzentrationen eingetragen, die nächsten Kol. (6, 15, 24, 33, 42) enthalten die gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten¹⁶ (v ; Mol/l H_2O_2 ; Min.⁻¹) und die nachfolgenden (7, 16, 25, 34) den auf H_2O_2 bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten $2\alpha \left(= \frac{v}{II} - \frac{v}{[HO_2^-][H_2O_2]} \right)$.

Man erkennt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit v von H_2O_2 in alkalischer Lösung mit stetig variiertem Alkalizusatz durchwegs ein *Maximum*¹⁷ durchschreitet, und daß dieses nahezu oder völlig zusammenfällt mit dem Maximum¹⁷, das das Produkt II aufweist; die Lage von b_{max} bzw. $(OH^-)_{max} \cdot 10^3$ ist in Kol. 2, 11, 20, 29, 36 verzeichnet. Zusammenhalt zwischen v_{max} und b_{max} bzw. II_{max} läßt wohl deutlich erkennen, daß v und II parallel laufen.

Die Abb. 1 bis 3 zeigen den Bestand eines solchen Parallelismus wohl noch deutlicher; sie dürften kaum in anderer Weise als im Sinne des angegebenen Mechanismus zu diskutieren sein. Man vergleiche den Verlauf der II - und v -Kurven in jeder der Darstellungen. Um das Gesamtgebiet zu erfassen, ist in Abb. 2 und 3 der bruttogemäße OH^- -Gehalt in logarithmischer Zählung aufgetragen; die strichpunktiierten Kurven in Abb. 3 beziehen sich auf Zusätze von Kaliumhydroxyd¹⁸ an Stelle

¹⁶ Wo Parallelbestimmungen vorliegen, wurden Mittelwerte genommen.

¹⁷ In der Tabelle 1 fettgedruckt.

¹⁸ *McIntosh*, l. c., Tabelle XI. Zusatz von Ammoniak (*McIntosh*, l. c.,

von Natriumhydroxyd, das sonst überall Verwendung fand; in jeder der Figuren ist durch einen Vertikalstrich die Lage von b_{\max} (berechnet) eingezeichnet.

Der Geschwindigkeitskoeffizient 2κ der Selbstzerersetzung von H_2O_2 findet sich in Kol. 7, 16, 25, 34 angegeben. Mehr als größenordnungsmäßige Übereinstimmung ist, wie bereits bemerkt, nicht zu erwarten,

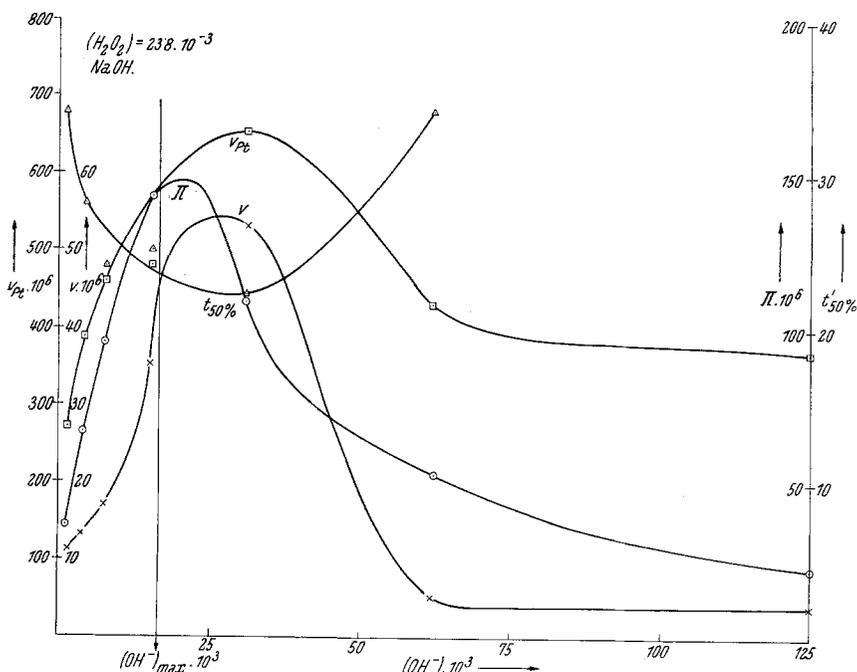


Abb. 1.

wobei aus naheliegenden Gründen der Bereich $(\text{OH}^-) > (\text{H}_2\text{O}_2)$ in der Bewertung zurücktreten muß; die Größenordnung indessen tritt, scheint mir, offenkundig zutage:

$$2\kappa \sim 10^{-1} [(\text{Mol/l})^{-1}; \text{Min.}^{-1}; 25^\circ \text{C}].$$

In Ergänzung der Tabelle 1 sei in Tabelle 2 noch eine weitere Versuchsreihe¹⁹ angeführt, und zwar in ausführlicherer Darstellung, um die Einzelwerte zum Ausdruck zu bringen.

Tabelle XIII) bedingt besondere Verhältnisse; einerseits tritt unter gewissen Umständen durch H_2O_2 Oxydation von NH_3 ein, andererseits führt der schwachbasische Charakter von Ammoniak zu gegenüber Alkalihydroxyd erheblicherem Ausmaß der Hydrolyse von NH_4HO_2 , die die Lage eines v_{\max} weitgehend verschiebt.

¹⁹ G. Bredig und M. Fortner, l. c.

Tabelle 2.

(H ₂ O ₂)	(NaOH)	Titration ccm KMnO ₄					$\frac{v_0}{\left(\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{t=0}}$	v_0	[H ₂ O ₂]	[HO ₂ ⁻]	II	$\frac{v_0}{2\kappa} = \frac{1}{II}$
		Anfangswert ccm	nach Minuten	ccm	Δ ccm	$\left(\frac{\Delta \text{ ccm}}{\text{per 1 Minute}}\right) \cdot 10^2$						
· 10 ³							· 10 ³					
100	16,6	8,44	38	8,03	0,41	1,08	0,13	0,84	84,2	15,8	1,28	0,10
		8,40	40	7,90	0,50	1,25						
		7,93	56	7,30	0,63	1,12						
		7,60	53	7,00	0,60	1,13						
		7,71	37	7,39	0,32	0,87						
		7,80	40	7,33	0,47	1,17						
	Mittel	8,00	Mittel				1,10					

Mit dem Zahlenwerte von 2κ läßt sich nun die *Geschwindigkeit der Selbstzersetzung der Molekülgattung H₂O₂* (25° C) größenordnungsmäßig berechnen:

$$v_{H_2O_2} \sim 10^{-1} [HO_2^-] [H_2O_2] \sim 10^{-1} \sqrt{K} [H_2O_2]^{3/2} \\ \sim 1,5 \cdot 10^{-7} (H_2O_2)^{3/2} \text{ (Mol/l; Min.}^{-1}; 25^\circ \text{C)}^{21, 22}.$$

²⁰ Aus Zahlenreihen von *C. Pana* [Trans. Faraday Soc. **24**, 486 (1928)] berechnet sich (40° C) für besonders gereinigte, an Alkali 0,008, 0,013, 0,02 n, an H₂O₂ 0,5 n Lösungen, gehalten in mit Paraffinwachs ausgekleideten Gefäßen, 2κ zu 0,25, 0,31, 0,30; die für konzentriertere Lösungen (H₂O₂ = 1,5 n) gefundenen niedrigeren Zersetzungsrate dürften kaum reell sein. — Zersetzung von 12,6 molarem Wasserstoffsperoxyd, 0,0074 n an Alkali, ergab für 35° C $2\kappa = 0,23$ (Mol/l; Min.⁻¹) [*P. A. Giguère* und *O. Maass*, Canad. J. Res., Sect. B **18**, 84 (1940)]. — In diese Gruppe befriedigend übereinstimmender Ergebnisse fügen sich Messungen von *F. Bürki* und *F. Schaaf* [Helv. chim. Acta **4**, 418 (1921)] nur insofern ein, als der Verlauf des Geschwindigkeitsanstieges bei steigender NaOH-Konzentration (von $4 \cdot 10^{-4}$ bis $1,6 \cdot 10^{-1}$; (H₂O₂) = $1,6 \cdot 10^{-1}$; 40° C) ganz ähnlich jenem ist, der in den Abb. 1 bis 3 vorliegt, doch kommt ein Geschwindigkeitsmaximum — überschritten (?) — nicht zum Ausdruck. — Es sei im übrigen bemerkt, daß die daselbst angegebenen Geschwindigkeiten infolge eines Versehens mit $2,3^2$ zu multiplizieren sind.

²¹ Man vergleiche demgegenüber den, soweit ich sehe, bisher erhaltenen Mindestbetrag der Zersetzungsgeschwindigkeit (H₂O₂ 83%; Pyrexglas; Gegenwart einer Metazinsäuresuspension): $1,6 \cdot 10^{-5}$ [Mol/l; Min.⁻¹; 25° C)]. [*R. Livingston*, J. physic. Chem. **47**, 260 (1943)]. Siehe auch *F. O. Rice*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2099 (1926). — *Kilpatrik*, *O. M. Reiff* und *F. O. Rice*, ebenda **48**, 3019 (1926). — *F. O. Rice* und *O. M. Reiff*, J. physic. Chem. **31**, 1352 (1927).

²² Nimmt man 0,1 als tatsächlichen Zahlenwert für 2κ an (siehe z. B. Tabelle 2), so würde sich H₂O₂ der Konzentration 1 Mol/l, wenn völlig frei von irgendwelchen „fremden“ Einwirkungen, innerhalb eines Jahres

C. Katalyse der Selbstzerersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch kolloidale Metalle.

Wenn ich im folgenden versuche, die Katalyse von Wasserstoffsperoxyd durch kolloidale Metalle als Katalyse der Selbstzerersetzung

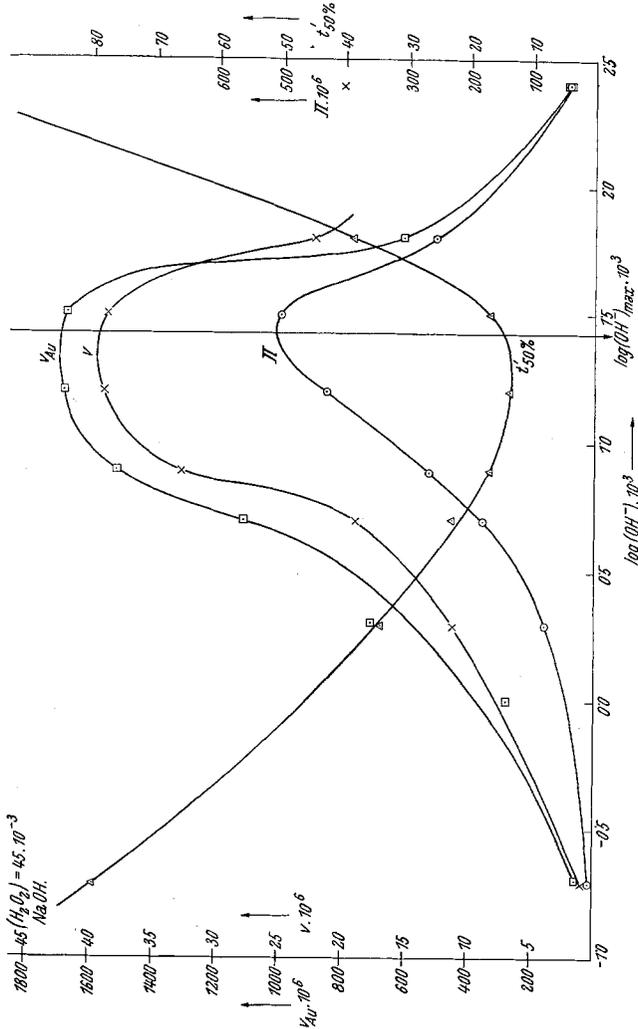


Abb. 2.

($5,2 \cdot 10^5$ Min.) bei $25^\circ C$ zu rund 8% zersetzen. — Für $100^\circ C$ berechnet sich K aus der Neutralisationswärme (8600 cal; siehe Anm. 14) zu $4,2 \cdot 10^{-11}$; der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit von keinerlei fremden Einflüssen unterworfenem Wasserstoffsperoxyd ist naturgemäß nicht bekannt; nimmt man letzteren zu 2,3 pro $10^\circ C$ an (*C. Pana*, l. c.),

von Wasserstoffsperoxyd im eingangs definierten Sinne zu deuten, so wolle hierin nicht schlechthin Ablehnung jener Hypothesen erblickt werden, die bisher zur Erklärung dieser Gruppe von Katalysen herangezogen worden sind, insbesondere der wohlbekannten, auf Haber²³ zurückgehenden Annahme, wonach auch diese Katalysen auf dem Wege von Redox-Reaktionen²⁴ über Platinoxyde zustande kommen mögen,

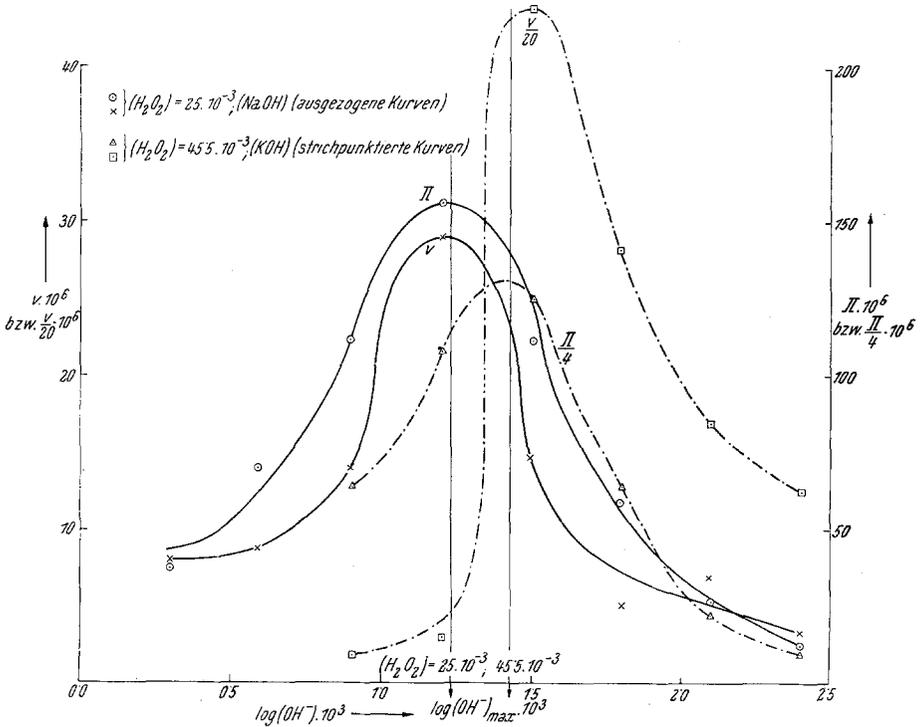


Abb. 3.

wie er unter besonderen Verhältnissen erhalten wurde, so würde sich unter den gleichen Voraussetzungen für 100° C berechnen: $v_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} (\text{H}_2\text{O}_2)^{3/2}$, was so viel bedeuten würde, als daß siedende 3,4%ige Lösung derartigen Wasserstoffsperoxyds innerhalb 24 Stdn. zu 14% zersetzt wäre; liegt indessen der sehr viel niedrigere Temperaturkoeffizient von 1,54 (pro 10° C) vor, der gleichfalls unter extremen Vorsichtsmaßregeln von R. H. Williams [Trans. Faraday Soc. 24, 245 (1928)] beobachtet wurde, so würde während gleicher Zeit nur etwa 2,4% zersetzt werden.

²³ F. Haber und S. Grinberg, Z. anorg. allg. Chem. 18, 37 (1898). — F. Haber, Z. physik. Chem. 34, 513 (1900); Z. Elektrochem. 7, 44 (1901). — H. v. Euler, Öfvers, K. Vetenskaps. Förhandl. 1900, 267. — Siehe auch K. Bornemann, Z. Elektrochem. 15, 673 (1909). — Grube, ebenda 16, 621 (1910).

²⁴ Siehe die einleitenden Bemerkungen.

oder der Voraussetzung des Vorliegens von Diffusions- und Adsorptionsphänomenen²⁵. Wohl aber scheint mir ein, wie ich glaube, bisher übersehener Umstand einer anderen Deutung den Vorzug zu geben.

Es herrscht ein auffälliger Parallelismus zwischen den beiden Vorgängen: Selbstzersetzung alkalischer, metallkolloidfreier Wasserstoffsuperoxydlösungen und der Zersetzung alkalischer, metallkolloidhaltiger Wasserstoffsuperoxydlösungen.

Was oben über den Zusammenhalt zwischen v , Π und $(\text{OH}^-)_{\text{max}}$ gesagt wurde, läßt sich so gut wie wörtlich übertragen auf den Zusammenhalt zwischen $v_{\text{Metallkolloid}}$, Π und $(\text{OH}^-)_{\text{max}}$ und daher weiterhin auf den Zusammenhalt zwischen $v_{\text{unkatalysiert}}$ und $v_{\text{katalysiert}}$, gleichgültig ob das katalysierende Metallkolloid Platin (v_{Pt} ²⁶; Tabelle 1, Kol. 8 bis 10 und 17 bis 19), Gold (v_{Au} ²⁷; Kol. 26 bis 28) oder Palladium²⁸ (Kol. 36 bis 42) ist²⁹, in welchem letzterem Falle mangels näherer Daten als Maß der Geschwindigkeit bloß die Zeiten 50%igen Umsatzes an H_2O_2 ($t'_{50\%}$) eingetragen sind (Kol. 37); diese finden sich auch für Platin und Gold in den Kol. 9, 18 und 27 verzeichnet³⁰. Augenfällig zeigen diesen Parallelismus die Abb. 1 bis 3: die Maxima, bzw. — ad $t'_{50\%}$ — Minima,

²⁵ W. Nernst, Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904). — G. Sinters, Z. physik. Chem. **52**, 737 (1904); **53**, 604 (1904); Proc. Roy. Soc. London **74**, 201, 566 (1904/05). — H. J. Sand, Z. physik. Chem. **51**, 651 (1904).

²⁶ Siehe weiterhin an Literatur über kolloidales Platin als Katalysator für H_2O_2 : E. B. Spear, J. Amer. chem. Soc. **30**, 195 (1908). — G. Dyer und A. B. Dale, Proc. Chem. Soc. **29**, 55 (1914). — D. A. MacInnes, J. Amer. chem. Soc. **36**, 878 (1914). — G. Lemoine, C. R. Acad. Sci. Paris **162**, 657 (1916); Bull. Soc. chim. France **19**, 313 (1916). — Damianovich und O. F. F. Nicola, l. c. — E. S. Hedges und J. E. Myers, J. chem. Soc. London **125**, 1282 (1924). — W. A. Heath und J. H. Walton, J. physik. Chem. **37**, 977 (1933). — Ya Swirkin und V. G. Vasil'ev, Chem. Abstr. **29**, 6827 (1935). — E. Oliveri-Mandola und R. Indovina, Gazz. chim. Ital. **67**, 53 (1937). — E. Suito, Proc. Imp. Acad. Tokyo **12**, 229 (1936); Rev. physik. Chem. Japan **13**, 74 (1939); **15**, 1 (1941). — E. Deleo, R. Indovina und A. Parlato, Ann. di Chimica (Roma) **40**, 251 (1950).

²⁷ G. Bredig und W. Reinders, l. c.

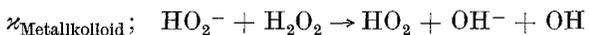
²⁸ G. Bredig und M. Fortner, l. c.

²⁹ Kolloidales Silber zeigt gewisse Unebenheiten, wahrscheinlich zurückzuführen auf den Umstand, daß sich ein Teil desselben in H_2O_2 echt löst [D. MacIntosh, l. c. — E. Wiegel, l. c. — Siehe auch A. Gelecki und G. Jerke, Rozniki Chem. **7**, 1 (1927). — J. Weiß, Trans. Faraday Soc. **31**, 1547 (1935)].

³⁰ Nach G. A. Brossa [Z. physik. Chem. **66**, 162 (1909)] würde kolloidales Iridium insofern ein Sonderverhalten zeigen, als Alkali in Gegenwart von Iridium keinen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit haben soll; da aber in kolloidfreien Lösungen ein solcher Einfluß zweifellos vorhanden ist, müßte Iridium diesen geradezu aufheben; dies ist wohl in hohem Grade unwahrscheinlich, so daß diese Frage zur Zeit als ungelöst bezeichnet werden muß.

deren Bestand schon *Bredig*³¹ und seinem Kreise aufgefallen ist, die aber nicht gedeutet werden konnten, liegen praktisch an derselben Stelle wie die Maxima der „unkatalysierten“ Kurven, also sehr nahe bzw. völlig zusammenfallend mit den $(\text{OH}^-)_{\text{max}}$ -Werten, wie sich letztere gemäß dem entwickelten Mechanismus der unkatalysierten H_2O_2 -Zersetzung berechnen.

Aus diesem Parallelismus kann, scheint mir, kaum ein anderer Schluß gezogen werden als der folgende: *die Katalyse durch Metallkolloide vollzieht sich nach demselben Mechanismus wie die unkatalysierte Zersetzung*³², also über die geschwindigkeitbestimmende Reaktion



gefolgt von: $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$,

lediglich unter Vergrößerung des Zahlenwertes von $\kappa_{\text{unkatalysiert}}$ gegenüber $\kappa_{\text{Metallkolloid}}$, wie dies gegenüber 2κ — verdoppelt hinsichtlich des H_2O_2 -Verbrauches — $2\kappa_{\text{Pt}}$ (Kol. 10 und 19), $2\kappa_{\text{Au}}$ (Kol. 28) erkennen lassen. Mehr als größenordnungsmäßige „Konstanz“ kann auch hinsichtlich dieser Koeffizienten nicht erwartet werden, schon allein in Hinblick auf die mangelnde Konstanz der Beschaffenheit des Kolloids selbst³³ und die nicht völlige Reproduzierbarkeit der zugrunde liegenden Daten. Wieder wird man dem Bereich überschüssigen Wasserstoffsperoxyds das größere Gewicht beizulegen haben.

D. Diskussion des Katalyse-Mechanismus.

Trifft die obige Schlußfolgerung in der Tat zu, so liegt ein wohl recht überraschender Tatbestand vor: *Katalyse durch einen in den Mechanismus der unkatalysierten Reaktion nicht eingreifenden Katalysator*, der, um einen vor Dezennien, in der Frühzeit katalytischer Forschung geprägten Ausdruck zu gebrauchen, ohne Veränderung seiner selbst — scheinbar! —, lediglich „*acte de présence*“ spielt. Da aber „nicht Stoffe, nur Reaktionen katalysieren“³⁴, seien letztere chemischer oder physikalischer Natur, so

³¹ *G. Bredig* und *R. Müller v. Berneck*, l. c., S. 301: „Wir sehen aus unseren Zahlen das überraschende Resultat, daß in konz. reinem Alkali (1 n) das Wasserstoffsperoxyd erstens ebenso stabil ist wie in neutraler Lösung, und daß in Gegenwart solcher größerer Alkalimengen die Wirkung des Platins sogar erheblich kleiner ist als in neutraler Lösung.“

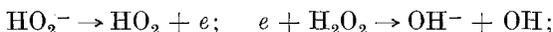
³² Die aus diesem Mechanismus sich ergebende Kinetik (siehe S. 425) ist so kompliziert, daß *Bredig* und seine Mitarbeiter diese zu jener Zeit selbstverständlicher Weise nicht aufzufinden vermochten.

³³ Siehe etwa, abgesehen von den *Bredigschen* Arbeiten, auch *H. V. Tartar* und *N. K. Schaffer*, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 2604 (1928). — *A. de G. Rocasolano*, *Bioquim.* **1**, 112 (1920/21).

³⁴ *E. Abel*, Über Katalyse, *Z. Elektrochem.* **19**, 933 (1913).

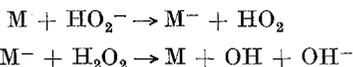
erhebt sich die Frage nach der Rolle, die solch „Gegenwertsstoff“, kolloides Metall, als Katalysator zu spielen vermag.

Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion innerhalb des aufgezeigten Mechanismus ist eine *electron transfer-Reaktion*, die Übertragung des Elektrons von HO_2^- auf die OH-Komponente des H_2O_2 :

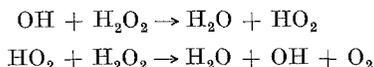


es will mir scheinen, daß die Rolle des katalysierenden Metallkolloids die ist, diese Übertragung zu erleichtern, bei Zusammenstößen der Reaktionskomponenten HO_2^- und H_2O_2 miteinander und mit dem dispers-kolloiden Metallteilchen den obigen electron transfer im Wege des „Durchganges des Elektrons durch das Metallkolloid“ zu fördern und dadurch die Gesamtreaktion zu beschleunigen^{35, 36, 37, 38}.

³⁵ Ein solcher Mechanismus kann meines Erachtens nicht so aufgefaßt werden, als ob er sich unter Auf- und Abladung des Kolloids M in die Teilreaktionen



zersplittert, da sonst die augenfällige Identität der Kinetik mit und ohne M, entstammend der Identität des Mechanismus, nicht gewährleistet wäre. Formulierungen, wie sie *J. Weiß* (l. c.) für alkalische Katalyse unter offenbar durchaus zutreffender Annahme zwischenzeitlicher Auf- und Abladung des Metallkolloids aufgestellt hat, sind daher meines Erachtens erheblichen Einwänden unterworfen; der Parallelismus zwischen unkatalysierter und katalysierter H_2O_2 -Zersetzung scheint diesem Forscher vollkommen entgangen zu sein; auch wird seinerseits die Sauerstoffentwicklung der Kettenreaktion



zugeschrieben, die der fälschlich aufgefaßten H_2O_2 -Katalyse in Gegenwart von Eisensalzen entnommen ist, und die sich zwischen Teilreaktionen einschieben soll, die sich zu einer Bruttoreaktion vereinen, die weder experimentell, noch theoretisch aufrechtzuerhalten ist.

³⁶ In der Literatur sind der obigen Auffassung nicht unähnliche Vermutungen zu finden: *M. Bodenstein*, Liebigs Ann. Chem. **440**, 177 (1924). — *L. Pissarzhevskii* und *V. Roiter*, l. c. — *L. Pissarzhevskii*, Acta physicochim. URSS **6**, 555, 575 (1937); Chem. Abstr. **32**, 4416 (1938). — *A. F. Kapustinskii* und *B. A. Shmeler*, Bull. Acad. sci. URSS, classe sci. chim. **1940**, 617; Chem. Abstr. **35**, 3152 (1941).

³⁷ Mehrfach untersuchte Katalysen von H_2O_2 an Metallflächen dürften, abgesehen von Diffusionsvorgängen, nach ähnlichem Mechanismus verlaufen; auch hier kommt es unter Umständen zur Ausbildung maximaler Reaktionsgeschwindigkeiten [siehe u. a. *G. Bredig* und *J. Teletow*, Z. Elektrochem. **12**, 581 (1906). — *A. Rius*, ebenda. **36**, 149 (1930). — *V. Roiter*, Ber. ukrain. wiss. Forsch.-Inst. physik. Chem. **4**, 49 (1934); Chem. Abstr. **29**, 2063 (1935). — *J. Weiß*, l. c. — *O. Erbacher*, Z. physik. Chem., Abt. A **180**, 141 (1937); **182**, 243 (1938)].

³⁸ Sollte ein dem hier entwickelten Reaktionsverlauf entsprechender

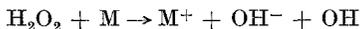
Innerhalb des Rahmens dieser Anschauung könnten, soweit ich sehe, auch die vielbeobachteten und vielbeschriebenen *Vergiftungserscheinungen*³⁹ auf dem Gebiete der in Rede stehenden Katalyse ihren Platz finden. Man bedenke, daß, auch wenn die Konzentration des vergiftenden Stoffes, z. B. des CN^- -Ions, sehr viel kleiner ist als die des Metallkolloids, der Grad seiner — molekular — dispersen Verteilung den der kolloiddispersen im allgemeinen bei weitem übertrifft, so daß ein äußerst geringer, kaum nachweislicher Bruchteil der vorhandenen Giftmenge genügen kann, um fallweise durch Ladungsübertragung, etwa im Sinne $\text{CN}^- + \text{M} \rightarrow \text{CN} + \text{M}^-$, oder auch durch Ladungsaufnahme das Metallkolloid im Sinne seiner vorhin geschilderten Wirksamkeit zu blockieren. Auch die vielen Eigentümlichkeiten, die solche Vergiftungseffekte aufweisen, zeitweise Erholung, Abhängigkeit von den Herstellungs- und Mischungsverhältnissen, sowie auch Katalyse hemmende Wirkungen von Schutzkolloiden⁴⁰, scheinen mir in dieser Richtung ihre Erklärung finden zu können.

Trifft die hier dargelegte Auffassung zu, so wäre zu erwarten, daß Metallkolloide, sowie — in Hinblick auf die bekannten Ladungsverhältnisse von Kolloiden — wohl auch unter Umständen Nichtmetallkolloide, in weiterem Rahmen, als bisher bekannt ist, Reaktionen zu beschleunigen vermögen, deren geschwindigkeitbestimmende Teilvorgänge electron transfer-Umsetzungen sind. Daß gerade Wasserstoffsperoxydlösungen solcher Wirksamkeit ein besonders geeignetes Feld bieten, ist in Hinblick auf den Umstand, daß hier an sich ein praktisch elektrolytfreies, also der Kolloid-Ausflockung kaum unterworfenen System vorliegt, gewiß leicht zu verstehen.

Zusammenfassung.

1. Der Mechanismus der Selbstzersetzung von Wasserstoffsperoxyd, frei von allen der Molekülgattung H_2O_2 nicht zugehörigen Einwirkungen, wird entwickelt.

Mechanismus unter Mitbeteiligung des Metallkolloids auch für neutrale H_2O_2 -Katalysen gelten, die sich im allgemeinen [siehe aber z. B. *I. Sano*, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 118 (1938)] als strenge monomolar erwiesen haben, so wäre zu vermuten, daß hier in der Tat eine Reaktionsfolge statthat mit



als geschwindigkeitbestimmende Stufe, „unendlich“ schnell gefolgt von der zweiten Stufe



³⁹ *G. Bredig* und Mitarbeiter: *R. Müller v. Berneck*, l. c. — *K. Ikeda*, Z. physik. Chem. **37**, 1 (1901). — *W. Reinders*, l. c. — *M. Fortner*, l. c. — *Ferner G. Bredig*, Z. physik. Chem. **38**, 122 (1901).

⁴⁰ *J. Groh*, Z. physik. Chem. **88**, 414 (1914). — *Th. Iredale*, J. chem. Soc. London **119**, 109 (1921); **121**, 1536 (1922).

2. Die diesem Mechanismus zugeordnete Kinetik wird dargelegt.
3. An Hand der Zersetzung alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösungen wird der Geschwindigkeitskoeffizient der Selbstzerersetzung von Wasserstoffsuperoxyd der Größenordnung nach bestimmt.
4. Die Kinetik weist den Bestand eines Geschwindigkeitsmaximums auf, dessen Lage ermittelt wird.
5. Alkalische Wasserstoffsuperoxydlösungen und alkalische, Metallkolloid enthaltende Wasserstoffsuperoxydlösungen zeigen in ihrem Zersetzungsverlaufe weitgehenden Parallelismus.
6. Die Lagen der Geschwindigkeitsmaxima der nichtkatalysierten und der durch Metallkolloid katalysierten Zersetzung fallen nahezu zusammen und ergeben befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.
7. Aus diesem Parallelismus wurde auf Identität des Mechanismus der Zersetzung alkalischer und alkalischer, Metallkolloid enthaltender Lösungen geschlossen.
8. Auf Grund dieser Identität, die dahin zu diskutieren ist, daß das katalysierende Metallkolloid den Mechanismus der unkatalysierten Reaktion nicht verändert, wird ein Mechanismus dargelegt, längs dessen diese eigenartige Katalyse zu katalysieren scheint.
9. Folgerungen aus der erörterten Anschauung werden entwickelt.