

Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen das Wasserstoffsuperoxyd sich zersetzt.

Von

W. SPRING.

Vorläufige Mitteilung.¹

Seit der Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds durch THÉNARD (1818) weiß man, daß eine Lösung dieser Substanz nicht unbegrenzt lange aufbewahrt werden kann. Sie zersetzt sich um so schneller, je höher die Temperatur ist; auch das Licht scheint dabei eine Rolle zu spielen.

Bedeuten diese beiden physikalischen Agentien eine unmittelbare oder eine indirekte Veranlassung zu der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff? Diese Frage scheint erst kürzlich entschieden worden zu sein. Mehrere Chemiker hatten bereits festgestellt, daß eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die vollkommen frei war von festen Bestandteilen, eine Temperaturerhöhung viel besser vertragen kann; da zeigte R. WOLFFENSTEIN,² daß man dieselbe sogar einer Destillation unter verminderter Druck bei ungefähr 80° unterwerfen kann, so daß es möglich ist, dieselbe fast vollkommen wasserfrei zu machen, ohne eine merkliche Menge davon zu zerstören.

Es folgt notwendig aus dieser Beobachtung, daß, wenigstens unter 80° , die Temperatur keine direkte Wirkung hat im Vergleich mit der Lebhaftigkeit der Zersetzung, wie sie unter gewöhnlichen Umständen beobachtet wird. Die Wärme begünstigt, wie es scheint, die Vollendung eines Vorgangs, dessen Ursache anderswo zu suchen ist, wie sie ja die Verseifung beschleunigt, ohne sie zu verursachen.

Man weiß, daß außer eigentlich chemischen Ursachen der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, wie die ihm eigenen Oxydations- und Reduktionserscheinungen, die leicht zu begreifen sind, auch andere, weniger gut erklärte existieren, die man als kataly-

¹ Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

² Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 3307.

tische Ursachen ansprechen mußte. Unter ihrem Einfluß zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd, ohne daß es möglich ist, eine chemische Veränderung der Körper festzustellen, deren Anwesenheit den Zerfall bewirkt. So zersetzen gewisse nicht direkt oxydierbare Metalle, wie Platin und Gold das Wasserstoffsuperoxyd, dann gewisse pulverige Körper, die Superoxyde von Mangan oder Blei und die Holzkohle. Außerdem bringen die löslichen Alkalien die nämliche Wirkung hervor, ohne selbst eine sichtbare Änderung zu erfahren, während die Säurelösungen diese Zersetzung verlangsamen.

Daß eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd um so beständiger ist, je weniger feste Substanz sie enthält, begreift sich leicht, und man sieht ein, daß eine absolut reine und womöglich vor jeder Be- rührung mit festen Körpern geschützte Substanz sich im Maximum der Beständigkeit befinden muß.

Die Erklärung dieser katalytischen Erscheinungen ist von vielen Chemikern versucht worden. Nichtsdestoweniger findet man nur eine einzige annehmbare Auslegung, die außerdem nicht überall anwendbar ist.¹ Sie umfaßt lediglich die Fälle, wo die katalytische Substanz oxydierbar ist, oder besser noch, wo sie fähig ist, nach einander mehrere Oxydationsstufen zu bilden. Sie löst die Frage, indem sie einen Kreislauf von Reaktionen annimmt, der die katalytische Substanz stets in ihren ursprünglichen Zustand zurückbringt. Zum Beispiel erklärt SCHÖNE die Wirkung des Jodkaliums folgendermaßen:

- 1) $2KJ + 2H_2O = 2KOH + 2HJ$
- 2) $2KOH + H_2O_2 = K_2O_2 + 2H_2O$
- 3) $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$
- 4) $J_2 + K_2O_2 = 2KJ + O_2$ etc.

Die größere Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von Säuren würde darauf zurückzuführen sein, daß diese die basischen Hydrate neutralisieren, sobald sie sich bilden, und nicht, wie man gesagt hat, weil die Säuren eine Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd eingehen.

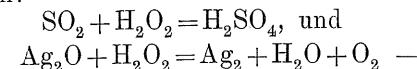
Indessen lassen neuere Untersuchungen von G. TAMMAN¹ einen Zweifel an der Theorie SCHÖNE's aufkommen. Nach TAMMAN stände die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in keiner einfachen Beziehung zu der Menge des Alkalins. In Glasgefäßen, welche die

¹ Siehe: EM. SCHÖNE, *Ann. Chem. Pharm.* **192**, 257.

² *Zeitschr. phys. Chem.* [1889] **4**, 441—443.

nämliche Menge Reagentien (KOH, NaOH, aq) enthielten, spielten sich in gleichen Zeiträumen Zersetzung ab, deren Geschwindigkeit sich von der Einheit bis zum Zehnfachen und darüber hinaus änderte. TAMMAN schloß aus seinen Versuchen, daß die unmittelbare Ursache des Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd nicht im löslichen Alkali, sondern vielmehr in dem jeweiligen Zustand der Oberfläche des Glases der angewandten Gefäße zu suchen ist. Es wäre also mit den Alkalien, wie mit der Temperatur oder selbst mit dem Licht: die Alkalien würden die Zersetzung begünstigen, aber nicht hervorbringen.

Kurz, abgesehen von den Fällen, wo augenscheinlich Oxydation oder Reduktion der mit Wasserstoffsuperoxyd reagierenden Körper stattfindet und die sich durch die folgenden typischen Reaktionen darstellen lassen:



sind unsere Kenntnisse über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds nicht viel vollständiger wie zu Zeiten THÉNARD's.

Diese Bemerkung hat mich veranlaßt, einige Versuche über die physikalischen Ursachen zu machen, die bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Betracht kommen. Meine Arbeit ist nicht beendet, da jedoch die Handhabung dieses unbeständigen Körpers während der heißen Sommermonate sich selbst verbietet, glaubte ich ganz kurz die bis jetzt erzielten Resultate bekannt geben zu können, indem ich mir deren Vervollständigung während des kommenden Winters vorbehalte.

Richtung der neuen Untersuchungen.

Zusammen mit M. LUCION¹ habe ich gezeigt, daß der in einer Salzlösung durch die Konzentration entstehende osmotische Druck imstande ist, durch Wasserentzug auf gewisse Körper, die Wasser abspalten können, zersetzend einzuwirken. Von einer Flüssigkeit mit osmotischem Druck kann angenommen werden, daß sie die Wasserbildung erleichtert; in Berührung mit ihr ist das chemische Gleichgewicht eines Systems, das Wasser bilden kann, ebensowenig möglich, als in einer Umgebung, wo die wirklich aktive Masse des Wassers zu schwach ist, um der Reaktion, bei welcher Wasser gebildet wird, Einhalt zu thun.

¹ *Diese Zeitschr.* **2**, 195.

Man kann sich also fragen, ob Wasserstoffsuperoxyd, dessen Haltbarkeit verständlich wird und wohl tatsächlich eintritt, wenn es nicht mit einem fremden Körper in Berührung ist, nicht dem osmotischen Druck gegenüber empfindlich ist. Das mußte das Experiment beantworten: der erste Punkt, den ich festzustellen bemüht war.

Die zweite Frage war folgende: Ich habe in einer jüngeren Arbeit¹ nachgewiesen, daß die Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxyds wesentlich von der des Wassers verschieden ist; sie ist von letzterer ungefähr die Hälfte. Diese Differenz muß sich auch geltend machen, aber natürlich mit einem anderen Wert, wenn Wasser oder Wasserstoffsuperoxyd sich in Berührung mit einem festen Körper befinden. Das Bestreben, den festen Körper zu benetzen, muß beim Wasser viel größer sein, und man darf sich fragen, ob nicht in diesem Bestreben eine Ursache der Wasserbildung auf Kosten des Wasserstoffsuperoxyds liegt, ganz wie man begreift, daß der osmotische Druck ein chemisches Gleichgewicht stören kann?

Wenn der feste Körper so geformt ist, daß er starke Krümmungen oder Spitzen zeigt, in einem Wort, wenn er geriffelt oder fein gepulvert ist, wird er bekanntermaßen dem der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds entstammenden Sauerstoffgas eine leichte Ausscheidung gestatten, und die Entfernung dieses Körpers wird notwendigerweise der Vollendung des chemischen Vorgangs günstig sein.

Vielleicht wird man einwenden, daß die hier angeführten Ursachen sehr schwach sind und nur Neigungen und nichts weiter darstellen. Zu bemerken ist jedoch, daß man schon Fälle kennt, in denen der Sinn einer Reaktion eher durch eine Neigung bestimmt wird, als durch eine fassbare Ursache. So wird das Wasserstoffsuperoxyd selbst in seinen bald oxydierenden, bald reduzierenden Wirkungen eben durch Neigung bestimmt. In saurer Lösung reduziert Wasserstoffsuperoxyd die höheren Oxyde von Blei und Mangan, um sie in Basen überzuführen, die von der Säure abgesättigt werden; in alkalischer Lösung oxydert es die basischen Oxyde von Blei und Mangan, um sie mehr zu acidifizieren, wie es das Alkali verlangt. Das hat LENSSSEN zu dem Ausspruch gebracht, daß Wasserstoffsuperoxyd ein „alkalipathisches“ Oxydationsmittel und ein „acidipathisches“ Reduktionsmittel sei.

Die Unmöglichkeit, die Erscheinungen der Zersetzung des

¹ Diese Zeitschr. 8, 424.

Wasserstoffsuperoxyds einzig durch die Wirkung chemischer Agentien zu erklären, ist schon von Anfang an erkannt worden. THÉNARD hat sie der Elektrizität zugeschrieben, ohne zu einer befriedigenden Erklärung zu kommen.¹ BAILEY² setzt neben die chemische Katalyse eine physikalische Wirkung, die auf der Oberfläche der chemisch indifferenten Körper ihren Sitz hat, aber auch er erklärt sich nicht. Neuerdings nimmt LIVEING³ an, daß bei der Berührung zweier Körper eine Neigung zur Bildung einer chemischen Verbindung auftritt, wenn diese eine Verminderung der Oberflächenspannung zur Folge haben muß. Diese Anschauungsweise ist dem entgegen, was man heute weiß über die Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxyds, denn, da diese schwächer ist als die des Wassers, so begreift man bei den Anschauungen von LIVEING nicht mehr die Verminderung seiner Beständigkeit bei Berührung mit Metallen.

Aus alledem folgt, daß wir wohl des Experiments zur Vervollständigung unserer Kenntnisse bedürfen. Ich gehe also zu dem Bericht über die von mir beobachteten Thatsachen über; indes, ich wiederhole nochmals, die vorliegende Arbeit soll nur als Orientierungsstudie angesehen werden, die noch einer Ergänzung durch weitere Versuche harrt.

Neue Untersuchungen.

Diese Untersuchungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Diejenigen, welche sich direkt auf die Oberflächenspannung beziehen.
2. Die, welche die Wirkung des osmotischen Druckes beweisen; sie sind nicht einwandfrei, jedenfalls von chemischen Reaktionen mehr oder weniger kompliziert.

Das Wasserstoffsuperoxyd, das mir gedient hat, ist dasjenige, das ich für die bereits veröffentlichte Untersuchung seiner physikalischen Eigenschaften durch Destillation gereinigt habe. Ich komme also nicht auf die Darstellung dieser Verbindung zurück, aber ich bemerke, daß ich einen Teil des Präparates, den ich beaufs besserer Erhaltung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert hatte, von der Säure durch Behandlung mit frisch gefälltem und gewaschenem Silberkarbonat befreit habe. Der Verlust an Wasserstoffsuperoxyd war gering.

¹ Ann. Chim. Phys. 9, 98.

² Phil. Mag. [5] 7, 126.

³ Beiblätter 12, 171.

Erste Versuchsreihe.

Ich habe die Innenfläche einer Platinschale mit Leder poliert, so dass ein Spiegel entstand, der nicht den geringsten Kritzer mehr aufwies. Nach der Entfettung des Metalls durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol und Äther habe ich in die Schale eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gegossen, die 38% enthielt und zur Verjagung von gelösten Gasen dem Vakuum ausgesetzt worden war. Es trat nicht die kleinste Gasblase auf.

Ich habe hierauf die Schale und ihren Inhalt auf dem Wasserbad erhitzt bis gegen 60°, ohne dass sich eine Zersetzung bemerkbar machte. Bei einer höheren Temperatur trat jedesmal eine Entbindung von kleinen Gasblasen auf.

Dieser Versuch zeigt, dass unter 60° das Platin — entgegen der allgemeinen Ansicht — an sich keine Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd besitzt.

2. Mit Hilfe einer Nadel habe ich die Innenfläche der Schale leicht, kaum sichtbar geritzt und wieder eine Wasserstoffsuperoxydlösung hineingegossen. Bei Zimmertemperatur (12°) erschienen einige wenige Gasblasen an der Stelle der Kritzer, aber mit Erhöhung der Temperatur wurden die Kritzer der Ausgangspunkt einer beständigen Gasentbindung.

Das zeigt klar, dass die Ursache der durch das Platin bewirkten Katalyse in dem Zustand der Oberfläche des Metalls ihren Sitz hat, und nicht in dessen chemischer Natur. Die Zersetzung ist nur dann stetig, wenn der Sauerstoff durch die Krümmung der Flüssigkeit an den Kritzern des Metalls einen Ausgang findet.

3. Eine 70%ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, diesmal in einem Glasgefäß, wurde in Bewegung gehalten, indem man mit Hilfe eines Rohres einen Strom von Druckluft einblies, und zwar in den aufeinanderfolgenden Versuchen durch immer engere Glasröhren. Man beobachtet, dass sich die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds viel langsamer vollzieht, wenn die Luftblasen groß sind. Ist die Einleitungsröhre kapillär, dann trübt sich die ganze Lösung bald, und die Entbindung von Sauerstoff ist reichlicher.

Es folgt daraus, dass die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch eine derartige Bewegung der Substanz, dass sich freie Oberflächen von geringem Radius bilden, bewirkt wird.

Ist die Krümmung dieser Oberflächen die unmittelbare Ursache der Zersetzung, oder begünstigt sie nur die letztere, indem sie den Weggang des gebildeten Gases erleichtert? Dieser Punkt be-

darf noch der Aufhellung. Da die unter Nr. 3 bekannt gegebenen Thatsachen noch einer anderweitigen Kontrolle unterzogen werden, werde ich hier die Resultate der Titration der Flüssigkeiten nicht wiedergeben.

4. Die berichteten Thatsachen suchen zu beweisen, dass die Spannung, die bei der Berührung des Wasserstoffsuperoxyds mit Platin, oder mit dessen freier Oberfläche auftritt, eine zersetzende Wirkung ausübt. Man könnte sagen, dass Wasserstoffsuperoxyd, wenn es gezwungen wird, sich nach einem dem Wasser eigenen Radius zu krümmen, Wasser und infolge dessen Sauerstoff bilden wird, um eben neuen physikalischen Bedingungen zu genügen. Ist es so, dann muss die von der Gegenwart des Alkalies herrührende Beschleunigung der Zersetzung, oder die von den Säuren bewirkte Verzögerung derselben, in gleicher Weise ihren Ursprung in einer Änderung der Oberflächenspannung haben. Um diesen Schluss zu prüfen, habe ich die Oberflächenspannung einer alkalischen und einer sauren Lösung vergleichsweise gemessen. Ich bereitete eine Lösung A von Chlorwasserstoff, in 100 cm 9.89 g Säure enthaltend; dieselbe hatte das spez. Gewicht 1.045 bei 23°; dann eine Lösung B von Kaliumhydroxyd von gleichem spez. Gewicht, und mass ihre Steighöhe in der nämlichen Kapillare bei der nämlichen Temperatur. Als Mittel aus drei Beobachtungsreihen fand ich:

für A 0.03726 m

für B 0.03860 m.

Die Vergleichung dieser Zahlen giebt uns unmittelbar den relativen Wert der Oberflächenspannung, da alle anderen Bedingungen gleich sind. Man findet

$$\frac{0.03726}{0.03860} = 0.9653$$

d. h. die Oberflächenspannung der sauren Lösung ist um 3.47% kleiner als die der alkalischen Lösung von gleichem spez. Gewicht. In Bezug auf die Spannung besteht also ein kleinerer physikalischer Unterschied zwischen einer sauren Lösung und einer Wasserstoffsuperoxydlösung, kurz, der physikalische Faktor der Katalyse wird weniger groß sein. Es ist selbstverständlich, dass die möglichen chemischen Reaktionen zwischen Alkali und Wasserstoffsuperoxyd, oder zwischen Säure und Wasserstoffsuperoxyd, sich ihrerseits zu dem bezeichneten physikalischen Faktor addieren werden.

Man weiß andererseits schon lange, dass die Oberflächen-

spannung des Wassers um ein Beträchtliches vermindert wird durch kleine Mengen Alkohol oder Äther, deshalb geben diese Körper den Wasserstoffsuperoxydlösungen Beständigkeit; das versteht man jetzt leicht. Ich beabsichtige, diese Beobachtungen durch Ausdehnung auf die Salzlösungen etc. zu vervollständigen.

Zweite Versuchsreihe;

Ich habe die zersetzende Wirkung gemessen, die verschiedene Salz- und Säurelösungen unter varierten Konzentrationsbedingungen auf das Wasserstoffsuperoxyd ausüben.

Zu diesem Zweck überließ ich in einem Thermostaten jedesmal 5 ccm einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit 5 g der verschiedenen Lösungen während einer bestimmten Zeit sich selbst und titrierte dann das übrig gebliebene Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung mit Permanganat.

Um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, war es absolut notwendig, zuerst Glasgefäß auszuwählen, deren Oberflächenwirkung so viel als möglich die gleiche war. Ich habe also in Vorversuchen die Schnelligkeit der Zersetzung in Hartglasröhren gemessen, welche die nämliche Menge Wasserstoffsuperoxyd und Salz enthielten. Arbeitete ich genau bei gleicher Temperatur und in der gleichen Zeit, so mussten die Resultate die nämlichen sein, wenn die Wirkung der Oberfläche des Glases dieselbe war. Unter 30 probierten Röhren fand ich 21, in denen die Zersetzung befriedigend genau gleich weit gegangen war. Ich sah mich somit im stande, zu gleicher Zeit 21 Lösungen zu vergleichen.

Die Salze und Säuren mussten unter den Körpern gewählt werden, die dafür gelten, mit Wasserstoffsuperoxyd nicht in chemische Reaktion zu treten; die oxydablen Körper und alle Schwermetallsalze waren also ausgeschlossen.

Ich bereitete äquimolekulare Lösungen, die auf ein Gramm-molekül trocknen Salzes 38,5 Grammoleküle Wasser enthielten. Dieses Verhältnis wurde deshalb gewählt, weil es für das wenigst lösliche der von mir angewandten Salze, das Chlorbaryum, eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung darstellt (100 g BaCl_2 lösen sich in 333,27 g Wasser).

Man sieht, wenn alle Lösungen äquimolekular sind, entsprechen sie keineswegs dem Gesichtspunkt der Konzentration und stellen eine ungleichförmige Reihe dar, eine Vereinfachung liegt nur

darin, daß im nämlichen Gewicht Lösung die gleiche Anzahl Moleküle enthalten ist.

Ein Versuch hatte mir gezeigt, daß diese Lösungen Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit äußerster Langsamkeit zerstören; ich arbeitete deshalb bei der konstanten Temperatur von 65° . Es ist auch zweckmäßig, nicht mit einer zu stark konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösung zu arbeiten, wenn die Resultate nicht aufhören sollten, vergleichbar zu sein. Thatsächlich wird bei zu starken Lösungen die Reaktion mit gewissen Salzen so heftig, daß die Zersetzungswärme des Wasserstoffsuperoxyds keine Zeit mehr hat, abzufliessen, die Temperatur erhöht sich und man arbeitet nicht mehr unter gleichen physikalischen Bedingungen.

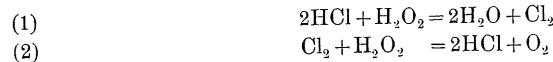
Die die Lösungen (5 g) enthaltenden Röhren wurden also mit 5 ccm einer 36,18%igen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd beschickt. Sie wurden geschlossen durch einen Kork, der einen Durchgang verstellende Kapillare trug, und zusammen während 5 Stunden in den Thermostaten gesetzt, mit Hilfe eines Trägers, der dieselben alle auf einmal zu handhaben erlaubte. Da die Titration der 21 Lösungen ca. 3 Stunden erfordert, wurde die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nach fünfstündigem Verweilen bei 65° aufgehalten, indem man alle Röhren auf einmal in Eiswasser tauchte.

Bei 0° ist die Zersetzung selbst nach 3 Stunden unmerklich. Nachstehend die erhaltenen Resultate (Mittel aus 3 Reihen):

№	Lösungen	Gehalt an H_2O_2	Rückgang des Gehalts ¹	№	Lösungen	Gehalt an H_2O_2	Rückgang des Gehalts ¹
1	HCl	6.34	29.84	12	SrCl_2	31.47	4.71
2	HNO_3	19.21	16.97	13	BaCl_2	32.29	3.89
3	H_2SO_4	33.21	2.97	14	AlCl_3	25.29	10.89
4	H_3PO_4	33.62	2.56	15	Li_2SO_4	32.75	3.43
5	LiCl	29.48	6.70	16	Na_2SO_4	32.45	3.73
6	NaCl	30.87	5.31	17	MgSO_4	31.22	4.96
7	KCl	31.07	5.11	18	KNO_3	32.90	3.28
8	RbCl	31.54	4.64	19	NaNO_3	32.97	3.21
9	CsCl	31.86	4.32	20	NaCO_3	—	36.18
10	MgCl_2	28.05	8.13	21	K_2CO_3	—	36.18
11	CaCl_2	32.29	3.26				

¹ Der ursprüngliche Gehalt war 36,18%. S. o

Diese Tabelle führt zu unerwarteten Schlüssen. Man sieht vor allem, dass Salzsäure vom angewandten Gehalt dem Wasserstoffsuperoxyd keine Beständigkeit verleiht; im Gegenteil, sie gehört zu den zerstörendsten Substanzen. Auch Salpetersäure zerstört das Wasserstoffsuperoxyd rasch. Schwefelsäure und Phosphorsäure haben eine sichtlich gleiche konservierende Wirkung, aber diese unterscheidet sich fast gar nicht von der durch verschiedene Salze ausgeübten. Man bemerkt, dass Schwefelsäure und Phosphorsäure ohne reduzierende oder oxydierende Einwirkung auf Wasserstoffsuperoxyd sind, während bei Salzsäure oder Salpetersäure nicht der gleiche Fall vorliegt. Die erstere reagiert nach den Gleichungen:



ohne die geringste Spur einer Sauerstoffsäure des Chlors zu bilden. Ich versicherte mich dessen durch spezielle Versuche: Silbernitrat fällt alle Salzsäure als Chlorsilber, selbst wenn die Säure zur Zerstörung ihres fünffachen Gewichtes Wasserstoffsuperoxyd gedient hat.¹

Die Salpetersäure wird vielleicht durch Wasserstoffsuperoxyd reduziert, jedoch habe ich in dieser Hinsicht noch keinen speziellen Versuch angestellt.

Wenn wir nun die Wirkung der Salzlösungen vergleichen, bemerken wir, dass diese teils, wie die Säuren, eine relativ konservierende Wirkung ausüben, teils eine zersetzen. Letztere ist um so energischer, je schwächer die Basen sind, von denen die Salze sich ableiten, und je mehr die Säuren im Stande sind, durch das Wasserstoffsuperoxyd oxydiert oder reduziert zu werden.

Lithium- und Natriumsulfat haben nur einen Gehaltsverlust von 3.43 resp. 3.73 bewirkt, Chlormagnesium andererseits bewirkt einen Rückgang von 8.13, Aluminiumchlorid einen solchen von 10.89, und die Karbonate von Natrium und Kalium haben alles zerstört.

Diese Thatsachen erbringen den Beweis, dass Wasserstoffsuperoxyd keine neutrale Substanz ist, sondern den Salzen gegenüber zuerst eine saure Funktion versieht. Es spaltet dieselben vielmehr in Säuren und Basen, als das Wasser selbst, und zwar in

¹ Dieser Versuch wurde angestellt, um zu prüfen, ob Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd keine wasserstoffhaltige, explosive Verbindung bilde. Das ist nicht der Fall.

einem Mafse, das ebenso durch die gegenwärtigen Mengen wie durch die relative Beständigkeit der Basen und eigentlichen Säuren gegeben wird.

Die Wirkung der Salze auf Wasserstoffsuperoxyd erscheint also in einer Form, die man auf folgende Weise in grossen Zügen skizzieren kann.

Die Salze, die durch das Wasserstoffsuperoxyd nicht gespalten (hydrolysiert) sind, üben in äquimolekularer Lösung einen kleinen und sichtlich gleichen zersetzenen Einfluss aus (vergl. besonders die Sulfate und Nitrate); ein chemischer Vorgang scheint also keine hervorragende Rolle zu spielen. Die Zersetzung hat eine physikalische Ursache; vielleicht den osmotischen Druck, wofern dieser mehr von der Zahl der reagierenden Moleküle als vom Konzentrationsgrad der Lösung abhängt; vielleicht auch die Oberflächenspannung; das ist noch zu prüfen.

Wenn andererseits die Salze durch Wasserstoffsuperoxyd gespalten werden, dann reagieren die Base und die Säure, die dabei entstehen, getrennt auf Wasserstoffsuperoxyd. Die in einer gegebenen Zeit zersetzte Menge wird dann die Summe der Wirkung der Säure und der Wirkung der Base darstellen.

Ich habe die saure Funktion des Wasserstoffsuperoxyds durch folgende Versuche geprüft:

1. Wenn man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in eine Alkalikarbonatlösung allmählich eingießt, besteht das entweichende Gas aus reinem Sauerstoff; macht man es aber umgekehrt, d. h. hält man Wasserstoffsuperoxyd im Überschuss, indem man die Karbonatlösung in diese eingießt, dann giebt das entweichende Gas mit Barytwasser einen reichlichen Niederschlag von Baryumkarbonat. Man kann auf diesem Wege das Alkalikarbonat schliesslich fast quantitativ in Kohlensäure und Alkalioxydhydrat (oder Superoxydhydrat?) zerlegen, welches letztere mit Wasserstoffsuperoxyd weiter reagiert und dasselbe zerstört. Kurz, die Kohlensäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd frei gemacht.

2. Wenn man zu einer verdünnten — nicht basischen — Eisenchloridlösung, deren Farbe hellgelb ist, eine Wasserstoffsuperoxydlösung giebt, sieht man die Farbe bald dunkler werden und die braune Nüance des basischen Chlorids oder des colloidalen Eisenhydroxydes annehmen, dann beginnt die Sauerstoffentbindung und wächst, wenn die Temperatur steigt. Also auch hier tritt eine Ergänzung der schon durch das Wasser hervorgerufenen Hydrolyse

auf, es wird ein Teil der Salzsäure frei, dessen Größe ohne Zweifel in Beziehung steht zu der aktiven Masse des Wasserstoffsperoxyds. Dieser Punkt lässt sich direkt beweisen. Wenn Eisenchlorid überhaupt durch das sich bildende Hydrat reagiert (das vielleicht in colloidalem Zustand gelöst bleibt), kann die Geschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds nicht einfach proportional der Masse des Wasserstoffsperoxyds sein, sie muss sich beträchtlich verlangsamen, wenn jenes zu schwach ist, um die frei gewordene Salzsäure an der Reaktion mit dem gebildeten Hydroxyd zu hindern, und wenn der colloidale Zustand zu existieren aufhört.

Deshalb fügte ich zu 18 ccm einer Wasserstoffsperoxydlösung 10 Tropfen einer 234 g FeCl_3 in 1000 g Wasser enthaltenden Lösung und bestimmte die Änderung des Titers von 15 zu 15 Minuten bei Zimmertemperatur (22°).

Hier folgen die erhaltenen Zahlen:

Zeit in Minuten	Gehalt an H_2O_2	Unterschiede oder Zersetzungsgeschwindigkeit
0	35.10	4.85
15	30.25	3.99
30	26.26	3.32
45	22.94	2.76
60	20.18	2.20
75	17.98	1.83
90	16.15	1.49
105	14.66	

Das Resultat wird klar, wenn man diese Zahlen graphisch darstellt. Es genügt, auf einer Horizontalen von der Länge 35.10 Punkte aufzutragen, die vom Anfangspunkt um die Längen 30.25, 26.26 etc. abstehen, und welche die aufeinanderfolgenden Titer des Wasserstoffsperoxyds darstellen, dann errichtet man auf jedem dieser Punkte eine Senkrechte, die den korrespondierenden Unterschieden (oder Geschwindigkeiten) gleich gemacht wird.

Man erhält so eine Linie, die zuerst gerade läuft; dies beweist, dass die Gehaltsunterschiede, d. h. die die in gleichen Zeiträumen zersetzenen Mengen Wasserstoffsperoxyd der noch unzersetzenen Menge Wasserstoffsperoxyd proportional sind. Aber diese Linie, Wasserstoffsperoxyd = 0 wäre, schneidet die Achse in einem Punkt, der vom Anfang um 28.50 und nicht um 35.10 absteht. Hier, bei 28.50 kann also die Reaktion als aufgehalten betrachtet werden.

Nun gibt uns $35.10 - 28.5 = 6.60$ die relative Masse des Wasserstoffsperoxyds, welche durch die angewandte Menge Eisenchlorid nur noch mit außerordentlicher Langsamkeit zerstört wird. Kurz, dieser Versuch beweist, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit einer Wasserstoffsperoxydlösung durch Eisenchlorid der in Reaktion tretenden Menge Wasserstoffsperoxyd nicht bis zum Ende proportional ist. Kurz, nicht das Salz selbst reagiert, sondern die Produkte seiner chemischen Reaktion mit dem Wasserstoffsperoxyd.

Die Frage, was vorgeht, wenn Wasserstoffsperoxyd mit einem Salz reagiert unter Freimachung seiner Säure, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

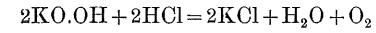
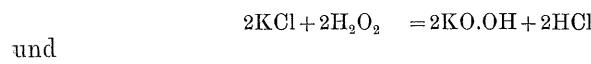
Ergänzende Untersuchungen sind um so nötiger, als das Problem die Zusammensetzung der Lösungen selbst berührt.

In der That, wenn ein Salz in seiner Lösung wirklich ionisiert ist, ist es nicht unmöglich, dass die Ionen mit Wasserstoffsperoxyd reagieren. Man hätte dann einen Vorgang, der sehr verschieden wäre von dem Fall, wo das Salz seine ursprüngliche Struktur bewahren würde.

Wenn wir z. B. die Ionisation von Chlorkalium annehmen, können wir schreiben:



während man im anderen Fall hätte:



Man sieht sofort, dass im Fall der Ionisation keine unmittelbare Bildung eines Superoxyhydrates stattfindet; dieses würde sich dann durch die fernere Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds bilden. Im anderen Fall dagegen wäre das Auftreten von Sauerstoff das Resultat einer sekundären Reaktion.

Wir haben gesehen, dass der Zerstörung des Wasserstoffsperoxyds durch gewisse Salze die Zersetzung des letzteren vorangegangen. Um diesen Punkt zu kontrollieren, habe ich eine Wasserstoffsperoxydlösung der Einwirkung von zunehmend größerer Salzmengen unterworfen und die Abnahme des Gehaltes an Wasserstoffsperoxyd

wie früher notiert. Diese Abnahme belehrt uns über die der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds voraufgehenden chemischen Vorgänge. Wenn der Zerfall eines Salzes in seine Bestandteile bei jeder Konzentration vollständig wäre, müßte die Abnahme des Titers proportional dem Salzgehalt variieren (Gesetz der Massenwirkung), falls die anderen Bedingungen dieselben blieben, aber da dieser Zerfall weniger vollständig ist, wenn die Masse des Salzes die Masse des Wasserstoffsuperoxyds weit übertrifft, steht eine Verlangsamung der Zersetzung zu erwarten, wenn die Konzentration des Salzes größer ist, bis die physikalischen Ursachen (Oberflächenspannung, osmotischer Druck) neben der Konzentration vorwiegend werden. Dieses ganze Verhalten wird um so schärfer hervortreten, je zersetzlicher das in die Reaktion eingehende Salz sein wird.

Ich habe diese Punkte bis jetzt an vier verschiedenen Salzen nachgewiesen, die Lösungen jedes Salzes verhielten sich wie 1:2:4:8.

Nachstehend die Resultate:

Salze	100 ccm enthalten g	Titer des H_2O_2 nach 8 Stdn.	Abnahme des Titers ¹
$NaNO_3$	8.00	31.57	5.43
	16.00	31.22	5.78
	32.00	30.69	6.31
	64.00	28.72	8.28
KNO_3	4.00	31.83	5.17
	8.00	31.56	5.44
	16.00	31.17	5.83
	32.00	31.83	5.17
$CaCl_2$	2.63	32.70	4.30
	5.25	30.95	6.05
	10.50	27.18	9.82
	21.00	14.91	22.09
$SrCl_2$	3.75	33.80	3.20
	7.50	33.45	3.55
	15.00	32.22	4.70
	30.00	28.45	8.55

Man bemerkt unmittelbar, daß zwischen den Zahlen der dritten und vierten Kolumne kein Verhältnis besteht. Wenn die Konzentration vom einfachen zum doppelten steigt, folgt die zerstörende

¹ Der ursprüngliche Titer der Lösung betrug 37.00.

Wirkung nicht in gleichem Verhältnis. Für die weniger löslichen Salze (Natrium- und Kaliumnitrat) ist sie beträchtlich geringer als für Chlorcalcium. Endlich erhöht sich für jedes dieser Salze die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beträchtlich, sobald die Konzentration einen gewissen Wert überschritten hat. Trotz ihrer Lücken erlauben diese Beobachtungen zu erkennen, daß die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds das Resultat von chemischen und physikalischen Faktoren ist, die beide je nach den Bedingungen der Temperatur und der aktiven Masse der Reagentien ins Spiel treten. Den von mir in Aussicht gestellten Versuchen fällt die Aufgabe zu, jedem dieser Faktoren seinen Teil zuzuweisen.

Schlüsse.

Die vorläufigen Untersuchungen lassen erkennen: 1. daß die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, ohne chemische Einwirkung, ein Kontakt mit anderen Substanzen, vor sich geht, wenn der Wasserbildung günstige physikalische Bedingungen erfüllt sind. Diese Bedingungen finden ihren Ausdruck in den Änderungen der Spannung bei der Berührung der Körper, oder in dem osmotischen Druck. Man könnte das so formulieren: jede sich besser mit Wasser als mit Wasserstoffsuperoxyd netzende oder tränkende Substanz vermag das letztere in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen. Wenn infolge der Krümmung, welche die Substanz an gewissen Punkten nehmen muß, die Änderungen der Spannung, die daraus folgen, die Entbindung von Sauerstoff begünstigen, oder wenn letztere durch Temperaturerhöhung erleichtert wird, dann wird sich die Zersetzung vollziehen.

Diese Zersetzungerscheinungen sind ohne Zweifel denen ähnlich, die man beobachtet, wenn eine kapillare Quecksilberoberfläche mit angesäuertem Wasser in Berührung steht. Solange die Oberfläche in Ruhe ist, tritt keine chemische Reaktion ein zwischen dem Wasser und dem Quecksilber; aber sobald sie sich vergrößern will, erleidet sie eine Oxydation; in dem entgegengesetzten Fall tritt eine Reduktion des gebildeten Oxydes ein. Diese Erscheinungen sind auf elektrische Vorgänge zurückgeführt worden. Aber es ist ebenso wahrscheinlich, daß da die Elektrizität infolge einer Änderung der Spannung des Quecksilbers auftritt.

2. Eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die Salze enthält, ist der Schauplatz einer um so lebhafteren Zersetzung, je höher die Temperatur ist. Die Salze haben nicht jedesmal für sich eine

spezifische Wirkung, denn die einen hydrolysieren sich unter der Einwirkung einer Wasserstoffsuperoxydlösung weit mehr als unter der Einwirkung des Wassers, während die anderen unangegriffen zu bleiben scheinen, oder wenigstens nur eine kaum merkliche Hydrolyse aufweisen. Diese letzteren bilden in vollkommener Lösung ein Mittel, in dem ein osmotischer Druck herrscht, mit anderen Worten, ein Mittel, das sich durch Anziehung von Wasser zu vergrößern strebt. Wenn dieses Mittel an Stelle von Wasser eine genügend zersetzbare Substanz, die Wasser zu liefern vermag, aufnimmt, kann es passieren, dass diese Substanz zersetzt wird, sich unter dem Einfluss des osmotischen Drucks nicht mehr im Gleichgewicht befindet. Dann wird die Geschwindigkeit der Zersetzung für äquimolekulare Lösungen dieselbe sein, und unabhängig von der speziellen Natur der Salze. Das ist sichtlich bewiesen. Es ist gewiss, dass die der kapillaren Tension entstammenden Wirkungen sich gemeinschaftlich mit den vorigen betätigen werden, so dass man nur dann eine vollkommen gleiche Wirkung wird nachweisen können, wenn die äquimolekularen Lösungen auch die nämlichen Änderungen in ihrer Oberflächenspannung ergeben, eine Bedingung, die zu beweisen ist.

Wenn das Salz andererseits schwach genug ist, um sich in Base und Säure spalten zu lassen, dann werden neue Faktoren ins Spiel treten und die Erscheinung kompliziert machen. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wird die Summe der Wirkung der Base und der Säure darstellen. Für sich reagieren jedenfalls die oxydierbaren oder reduzierbaren Säuren wie in verdünnter Lösung zerstörend. Was die Basen betrifft, so ist zu unterscheiden zwischen denen, die echte Lösungen bilden, und denen, welche im Zustand von Pseudolösungen (sog. colloidaler Lösungen) verbleiben. Im ersten Fall ist ihre Wirkung relativ langsam; sie scheint rein chemischer Natur zu sein, indem das Alkali zuerst peroxydiert und dann in seinen ursprünglichen Zustand zurückgebracht wird. Es tritt ein Kreisprozess auf, der nur mit der Erschöpfung des Wasserstoffsuperoxyds aufhört. Wenn die Lösung der Base colloidal ist, d. h. unvollständig, so verwirklicht sich dieser Kreis von Vorgängen noch ohne Zweifel, aber es ist außerdem möglich, dass die physikalischen Ursachen, die in den beim Kontakt mit der Colloidsubstanz auftretenden Spannungsänderungen wurzeln, ihrerseits in Wirksamkeit treten. Die, unter dem Einfluss von Schwermetallsalzen rascher verlaufende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wäre also in Vergleich zu ziehen mit der raschen Zersetzung bei

Gegenwart von Oxyden in flockiger Suspension, wie diese ihrerseits wieder der Wirkung fester pulverförmiger Körper gleich käme.

Ich schließe, indem ich nochmals wiederhole, dass die vorausgegangenen Betrachtungen nur einen vorläufigen Charakter tragen, und dass sie ihre Bestätigung oder Entkräftigung noch von ergänzenden Untersuchungen erwarten, die ich zu unternehmen beabsichtige, sobald die Umstände es gestatten.

Lüttich, Institut de chimie générale, 29. Juni 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1895.