

Katalysen durch Kupferhydroxyd bei Wasserstoffperoxyd- und Acetpersäure-Lösungen sowie bei der Raschigschen Hydrazin-Synthese und ihre Verhinderung durch Magnesiumhydroxyd

Von Prof. Dr.-Ing. J. D'ANS und Dr.-Ing. J. MATTNER

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Bereits kleine Mengen Kupfer-Verbindungen beschleunigen verschiedene Reaktionen stark. Wasserstoffperoxyd wird in alkalischen Lösungen durch Kupferhydroxyd nach einer Reaktion 1. Ordnung zersetzt. Die Wirkung steigt proportional dem Quadrat der Katalysatorkonzentration. Mit Magnesiumhydroxyd können Schwermetall-, bes. Kupfer-Spuren aus alkalischen Lösungen entfernt bzw. als Katalysatoren unschädlich gemacht werden. Solche Versuche werden bei alkalischen Wasserstoffperoxyd- und Acetpersäure-Lösungen, bei der Hydrazin-Synthese nach Raschig und bei der Herstellung reinen Wassers beschrieben.

Wäßrige, alkalische Lösungen kann man durch Magnesiumhydroxyd von manchen Schwermetall-, besonders Kupfer-Spuren praktisch vollständig befreien. Die quantitative Bindung von Kupfer ist von besonderer Bedeutung, da es viele Reaktionen stark katalytisch beeinflußt. Die Anwendung dieser Wirkung des Magnesiumhydroxyds bei alkalischen Lösungen von Wasserstoffperoxyd und Acetpersäure, bei der Hydrazin-Synthese nach Raschig und zur Herstellung sehr reinen Wassers soll im folgenden beschrieben werden.

Alkalische Lösungen

1) Versuche ergaben, daß geringe Ausfällungen von Magnesiumhydroxyd aus alkalischen Lösungen auch kleinste Kupfer-Mengen zu entfernen vermögen. Nach dem Absitzen des Magnesiumhydroxyd-Niederschlages ist in der klaren Flüssigkeit mit den empfindlichsten analytischen Methoden kein Kupfer mehr nachzuweisen. Es ist durch das Magnesiumhydroxyd gebunden worden. Noch schärfer ist der Nachweis der Kupfer-Abwesenheit dadurch erbracht, daß in so gereinigten Lösungen Wasserstoffperoxyd und Acetpersäure keine Beschleunigung ihres Zerfalls mehr aufweisen. Dieser „katalytische“ Nachweis des Kupfers ist außerordentlich empfindlich.

Ist in der Lösung Ammoniak zugegen, so ist die Bindung des Kupfers nicht mehr quantitativ. In solchen Fällen müssen die ammoniakalischen Lösungen aus besonders gereinigtem Wasser (s. 2) mit Ammoniak-Gas hergestellt werden. So wurde zur Ausschaltung der Kupfer-Wirkung auf die Hydrazin-Synthese von Raschig vorgegangen.

Reines Wasser

2) Diese Erfahrungen haben dazu geführt, zur Herstellung sehr reinen Wassers für bestimmte Zwecke vor der Destillation eine Reinigung durch Magnesiumhydroxyd-Fällung vorzunehmen. Derart behandeltes Wasser ist an Schwermetall-, besonders Kupfer-Spuren ärmer als nur mehrfach destilliertes.

Alkalische Wasserstoffperoxyd-Lösung

3) Alkalische Wasserstoffperoxyd-Lösungen werden bekanntlich durch Magnesiumhydroxyd stabilisiert¹⁻³⁾. Unsere Versuche zeigten, daß Magnesiumhydroxyd Katalysatoren, insbes. gelöste Kupfer-Spuren weitestgehend bindet und daß dadurch schon die Wasserstoffperoxyd-Lösungen stabil werden. Die Stabilisierung bleibt auch dann be-

stehen, wenn vom Hydroxyd-Niederschlag abdekantiert oder abfiltriert wird, was die Richtigkeit der Annahme bestätigen dürfte. Dagegen entfernt Magnesiumhydroxyd andersartige Katalysatoren, wie z. B. Platinsol oder Braunstein, nicht vollkommen.

Es bestehen vorläufig kaum Anhaltspunkte dafür, daß Magnesiumhydroxyd noch eine direkte stabilisierende Wirkung auf Wasserstoffperoxyd ausübt oder daß die Haltbarmachung auf die Bildung von Magnesiumperoxydhydraten zurückzuführen wäre. Gegen letztere Annahme spricht die Beständigkeit der vom Magnesiumhydroxyd getrennten Lösungen. Dementsprechend dürften auch die Verfahren der „Fällungsreinigung“ mit Bariumhydroxyd und Zinnsäure zu deuten sein⁴⁾.

Die mit Magnesiumhydroxyd wie beschrieben gereinigten Lösungen erlauben es, die Kinetik der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung durch Schwermetallhydroxyde exakt zu verfolgen. Untersucht wurde Kupferhydroxyd, gelöst in 1 n Natronlauge, welche aus Wasser hergestellt wurde, das nach dem beschriebenen Verfahren (Versuch 2) gereinigt war, und ferner 0,25 n Lauge aus dem destillierten Wasser der Institutsanlage, welches u. a. etwas Kupfer als Verunreinigung enthält. Wasserstoffperoxyd erleidet in den gereinigten 1 n und 0,25 n alkalischen Lösungen nur geringe Zersetzung. Schon ein steigender Zusatz an destilliertem Wasser des Instituts zur 0,25 n Lauge beschleunigt aber zunehmend seinen Zerfall (Bild 1, Tabelle 2). Das gleiche tritt ein, wenn den reinen Wasserstoffperoxyd-Lösungen etwas Kupfersalz zugefügt wird. Bereits 1 mg Cu in 100 ml Lösung ruft bei 1 n Lauge eine so schnelle Reaktion hervor, daß sie nicht mehr verfolgt werden kann. Die mit unterschiedlichen Katalysatormengen gemessenen Zersetzungsgeschwindigkeiten ergaben in den 1 n und 0,25 n Lösungen von Natronlauge eine Wasserstoffperoxyd-Zersetzung nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Weiter zeigte sich, daß die beschleunigende Wirkung mit steigender Kupfer-Konzentration proportional dem Quadrat der Konzentration an Katalysator zunimmt. Man kann somit alle aufgenommenen Kurven der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung innerhalb der untersuchten Konzentrationsgrenzen durch die Differentialgleichung

$$-dc/dt = k \cdot f^2/f_0 \cdot c$$

wiedergeben. c ist dabei die jeweilige Konzentration an Wasserstoffperoxyd, f/f_0 das Verhältnis der Katalysatorkonzentrationen bei zwei Versuchen (s. Bild 1 und 2 sowie Tabelle 2 und 3). Diese einfachen Verhältnisse scheinen zu beweisen, daß Kupfer sich bei den angenommenen

⁴⁾ Am. Pat. 2027838, 2021384, 2017440.

¹⁾ P. Pierron, Bull. Soc. chim. France 16, 754 [1949].

²⁾ P. Pierron, ebenda 17, 291 [1950].

³⁾ DRP. 284761.

Versuchsbedingungen wie ein echter Katalysator benimmt. Die Katalyse dürfte homogen sein.

Die katalytische Zersetzung alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösungen durch Kupferhydroxyd ist in letzter Zeit von *Pierron*¹⁾ und besonders von *Glasner*⁵⁾ untersucht worden. *Glasner* arbeitet unter wesentlich anderen Versuchsbedingungen. Er verwendet citronensäure-haltige Lösungen, die nur rund den hundertsten Teil Natronlauge enthalten wie die unserigen. Die molare Konzentration an Wasserstoffperoxyd gegenüber Kupfer zu Beginn der hier angegebenen Versuche betrug etwa das 10000 bis 100000-fache, während *Glasner* im allgemeinen nur 10 bis 300-fachen Überschuß an Wasserstoffperoxyd hatte. *Glasner* fand, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Entwicklung in gewissen Grenzen annähernd der Ordnung 0,5 entspricht. Die von uns erhaltenen Ergebnisse mit ihren auffallend einfachen Verhältnissen sollen durch weitere Versuche erhärtet und erweitert werden.

Acetpersäure

4) Acetpersäure hydrolysiert in völlig reinen, alkalischen Lösungen ohne großen Verlust an aktivem Sauerstoff nach:



Kupferhydroxyd verursacht rasche, katalytische Zersetzung unter Sauerstoff-Entwicklung⁶⁾. Schon Bruchteile eines mg Kupfer je Liter Lösung sind wirksam⁷⁾. Für diese Reaktion ist hauptsächlich der Vorgang $\text{CH}_3\text{CO OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ anzunehmen⁷⁾, wobei also direkte Abspaltung von Sauerstoff eintritt. Denkbar wäre es noch, daß durch Hydrolyse gebildetes Wasserstoffperoxyd unter der Einwirkung des Katalysators reduzierend auf Persäure einwirkt. Wenn auch beide Vorgänge nebeneinander verlaufen, so ist besonders bei größeren Katalysatormengen die direkte Zersetzung der Persäure die überwiegende Reaktion, da die Hydrolyse sehr viel langsamer verläuft als die Zersetzung. Es wird nämlich Wasserstoffperoxyd nur langsam gebildet, und folglich kann seine Umsetzung mit der Persäure nicht die große Geschwindigkeit der Acetpersäure-Zersetzung erklären.

Fällt man in Natronlauge, die gelöstes Kupferhydroxyd enthält, durch Zugabe einer Magnesiumsalzlösung Magnesiumhydroxyd aus, so verliert Acetpersäure darin praktisch keinen Sauerstoff mehr, hydrolysiert also glatt in Acetat und Wasserstoffperoxyd. Das gleiche wird beobachtet, wenn der Magnesiumhydroxyd-Niederschlag durch Filtrieren oder Dekantieren entfernt wird. Auffallend ist wieder, daß die Stabilisierung auch dann eintritt, wenn der kupfer-haltige Magnesiumhydroxyd-Niederschlag in der Lösung belassen wird. Offenbar wird das Kupfer so gebunden, daß seine katalytischen Wirkungen ausgelöscht sind. Diese Bindung des Kupfers tritt auch ein, wenn der Zusatz an Kupfersalz erst nach erfolgter Magnesiumhydroxyd-Fällung vorgenommen wird. Es sei darauf hingewiesen, daß erst durch Anwendung von Magnesiumhydroxyd zur Beseitigung von Verunreinigungen die Isolierung der Hydrolysereaktion der Acetpersäure von Aktivsauerstoff verbrauchenden Nebenreaktionen möglich wurde. Dadurch konnte die Hydrolyse der Acetpersäure in einfacher Weise untersucht werden.

Die Aufklärung der Wasserstoffperoxyd- und Acetpersäure-Zersetzung in alkalischen Lösungen durch Kupfer und andere Schwermetalle wird vielleicht einen tieferen Einblick in diese wichtige Sauerstoff-Abspaltung aus Was-

serstoffperoxyd-Derivaten ermöglichen und die spezifische Rolle verschiedener Katalysatorarten genauer erkennen lassen. Auch Zinndioxydhydrat und Filtrierpapier wirken stabilisierend auf den aktiven Sauerstoff in Acetpersäure-Lösungen, weil auch sie wahrscheinlich die Fähigkeit haben, Kupfer in alkalischer Lösung zu binden.

Hydrazin-Synthese nach Raschig

5) Die bei Acetpersäure und Wasserstoffperoxyd gesammelten Erfahrungen veranlaßten, die Wirkung einer Magnesiumhydroxyd-Fällung in Lösungen zu prüfen, mit denen die Hydrazin-Synthese von *Raschig*⁸⁾ durchgeführt wird. Wenn die bekannte, günstige Wirkung zugesetzten Leims allein darauf beruht, daß er Schwermetallspuren, insbes. Kupfer bindet, welches nach *Bodenstein*⁹⁾, *Möller*¹⁰⁾ und *Pfeiffer* und *Simons*¹¹⁾ schädliche Nebenreaktionen beschleunigt, so müßte auch Magnesiumhydroxyd statt Leim gute Ausbeuten bewirken. Außer Leim ist noch Gelatine, Mannit und Gummi arabicum angewandt worden. Interessant ist die erfolgreiche Verwendung von Zinnsäure¹²⁾ und von Trilon B¹³⁾, das mit Kupfer-Ionen ein sehr stabiles Komplexsalz bildet.

Schon die ersten Versuche mit Magnesiumhydroxyd zeigten einen Effekt in der erwarteten Richtung, nämlich wesentliche Verbesserung der Ausbeuten gegenüber vergleichenden Versuchen ohne Zusätze. Die Ausbeuten gingen aber nicht über die Hälfte derjenigen hinaus, die mit Leimzusatz erhalten wurden. Als Ursache wurde festgestellt, daß Magnesiumhydroxyd nicht in der Lage ist, aus ammoniak-haltigen Lösungen alles Kupfer zu binden. Befriedigende Ausbeuten wurden erhalten, nachdem die Ammoniak-Lösung selbst aus Ammoniakgas und Wasser hergestellt wurde, welches einer Reinigung durch Magnesiumhydroxyd-Fällung in alkalischer Lösung und anschließender Destillation unterzogen worden war. Die Hypochlorit-Lösung wurde durch Ausfällen von Magnesiumhydroxyd und Dekantieren vom Niederschlag gereinigt. Die Ausbeuten entsprachen nunmehr den mit Leimzusatz erzielbaren.

Diese Ergebnisse stützen erneut die Auffassung, daß Kupfer durch Beschleunigung bestimmter Nebenreaktionen die Hydrazin-Ausbeute stark beeinträchtigt, und beweisen, daß die Magnesiumhydroxyd-Fällung ein einfaches und vorzügliches Mittel ist, um Kupfer-Spuren zu beseitigen.

Sicher kann die Bindung von Kupfer-Spuren durch Magnesiumhydroxyd auch noch bei anderen Verfahren oder Reaktionen nutzbar gemacht werden. So wäre etwa bei der Zersetzung des Hypochlorits, die (z. B. nach *Bonnet*¹³⁾) durch Kupfer beschleunigt wird, eine verlangsamende Wirkung durch Magnesiumhydroxyd zu erwarten. Dies soll noch untersucht werden. Unterchlorige Säure kann man formal als Säurechlorid des Wasserstoffperoxyds auffassen, so daß sich daraus vielleicht gewisse Analogien bezüglich der Wirkung des Kupfers ableiten lassen.

Alle mitgeteilten Ergebnisse scheinen darzutun, daß manche katalytisch wirkenden Metallverbindungen in der Lage sind, aus der Peroxy-Gruppe sehr schnell ein Sauerstoff-Atom in aktiver Form abzuspalten. Wie dies im einzelnen vor sich geht, können nur weitere Versuche klären. Der Befund selbst scheint aber sowohl in Hinblick auf das Verhalten der Peroxyd-Derivate, als auch auf Fragen der Autoxydation sowie den Verlauf katalytisch beeinflussbarer Vorgänge von einiger Bedeutung zu sein. Diese Anschauungen sind auf Fragen übertragen worden, wie die Sikkative bei der Autoxydation der trocknenden Öle angreifen. Über die diesbezüglichen Versuche werden an anderer Stelle *K. Meier* und *K. Ohm* berichten.

⁸⁾ *Raschig*: „Schwefel- und Stickstoffstudien“, Leipzig 1924. S. 50-78.

⁹⁾ *Bodenstein*, Z. physik. Chem. 139, 397 [1928].

¹⁰⁾ *M. Möller*, Kong. dansk. Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 12. Nr. 16, 59 [1934]. Chem. Zbl. 1935, 11, 985.

¹¹⁾ *P. Pfeiffer* u. *H. Simons*, Ber. dtsh. chem. Ges. 80, 127 [1947].

¹²⁾ *R. A. Joyner*, J. chem. Soc. [London] 1923, 1114; Chem. Zbl. 1923, 111, 815.

¹³⁾ *L. Bonnet*, Teintex 6, 340 [1941]. Chem. Zbl. 1942, 1, 2211.

⁵⁾ *A. Glasner*, J. Chem. Soc. [London] 1951, 904.

⁶⁾ *J. D'Ans* u. *J. Mattner*, diese Ztschr. 63, 368 [1951].

⁷⁾ *J. Mattner*, ebenda 63, 486 [1951].

Versuche

1) Bindung von in Natronlauge gelöstem Kupferhydroxyd durch Magnesiumhydroxyd

a) In 50 ml 1 n Natronlauge wurden 10 ml Kupferchlorid-Lösung gegossen, die 4,4 mg Cu enthielten. Die schwach bläuliche Lösung blieb ohne sichtbare Trübung. Nach Zusatz von 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 5 ml Wasser, fallen etwa 230 mg Magnesiumhydroxyd aus, welches schwach blau gefärbt ist. Nach dem Absitzen erscheint die überstehende Lösung farblos. Weder durch Natriumsulfid ist in ihr Kupfer nachweisbar, noch mit Kalium-eisen(II)-cyanid in saurer oder Salicylaldehyd in schwach essigsaurer Lösung. Auch der Nachweis des Kupfers auf Grund seiner katalytischen Wirkungen, der noch viel empfindlicher als der analytische ist, verläuft negativ (s. Versuch 3, 4 und 5). Die praktisch quantitative Bindung des Kupfers durch Magnesiumhydroxyd ist damit bewiesen. Man könnte annehmen, daß sich bei der Bindung des Kupfers komplexe Doppelhydroxyde bilden (Glemser¹⁴), oder Adsorption des Kupfers am Magnesiumhydroxyd stattfindet, wie nach *Erämetsä*¹⁵ Filtrierpapier Cuprit-Ionen zu adsorbieren imstande ist, was eigene Versuche bestätigten.

b) In ammoniakalischer Natronlauge ist die Bindung des Kupfers unvollkommen. Zu 10 ml Kupfersalz-Lösung (mit 4,4 mg Cu) wurden 50 ml einer Mischung von 1 n Natronlauge und konz. Ammoniak-Lösung (Mischungsverhältnisse s. Tab. 1) gegeben und eine Lösung von 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Wasser zugegeben. Nach Absitzen des Niederschlages wurden die klare, überstehende Lösung und das abfiltrierte Magnesiumhydroxyd untersucht.

Ver-such	ml NaOH + ml NH_3	Farbe der Flüssigk.	Flüssigk. + Na_2S	Farbe des $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Mg(OH) ₂ in HCl gelöst		
					$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	NH_4OH	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{S}$
1	50 + 0	farblos	farblos	bläulich	Nd.	blau	braungelb
2	48 + 2	farblos	farblos	bläulich	Nd.	blau	braungelb
3	25 + 25	farblos	hellgelb	bläulich	schw. Nd.	blau	tiefgelb
4	5 + 45	blau	braungelb	sehr schw. bläulich	—	—	gelblich

Tabelle 1
Bindung von Kupfer durch Magnesiumhydroxyd in ammoniakalischer Natronlauge

Aus den Versuchen folgt, daß mit steigender Konzentration an Ammoniak auch eine zunehmende Menge Kupfer in der Lösung zurückbleibt.

2) Herstellung reinen destillierten Wassers

5 l gewöhnliches destilliertes Wasser werden etwa 3 h mit 1 g Kaliumpermanganat gekocht, zunächst ohne Zusätze, dann mit etwa 4 g Natriumhydroxyd und schließlich unter Zusatz von 10 ml konz. Schwefelsäure. Dadurch werden bekanntlich Spuren organischer Verbindungen zerstört. Nunmehr werden durch Zugabe von reinem Wasserstoffperoxyd zur kochenden Lösung die höheren Manganoxye reduziert und nach Entfernen der Heizung etwa 25 g Natriumhydroxyd p.A., gelöst in wenig reinem Wasser, langsam zugesetzt. Dabei fallen Braunstein und Manganhydroxyd aus. Bei dieser Fällung werden einige Verunreinigungen bereits mitgerissen. Eine Destillation über Permanganat wurde vermieden, da mehrfach beobachtet wurde, daß Stoffe wie Kupfer- und Mangan-Verbindungen beim Destillieren in Spuren mit übergingen (offenbar durch Mitnahme von Flüssigkeitströpfchen durch den Dampf oder durch Überkriechen der Flüssigkeit). Legt man auf sauerstoff-freies Wasser Wert, so wird das überschüssige Wasserstoffperoxyd vor der Zugabe des Natriumhydroxydes verköcht. Dann fällt bei Zugabe der Natronlauge hauptsächlich Mangan-(II)-hydroxyd aus, wodurch auch gelöster Sauerstoff entfernt wird. Die weitere Verarbeitung des Wassers muß danach in sauerstoff-freier Atmosphäre geschehen. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird die überstehende Lösung in ein sauberes Gefäß abgehebert, das 8–10 g kristallisiertes Magnesiumsulfat, gelöst in wenig reinem Wasser, enthält. Das ausfallende Magnesiumhydroxyd bindet Schwermetall-, vor allem die Kupfer-Spuren. Anschließend wird die überstehende Lösung aus einem Destillationskolben unter Verwendung eines 150 cm langen und 5 cm weiten, mit Raschig-Ringen gefüllten Glasrohres destilliert. Dieses wie eine Kolonne verwendete Rohr soll ein Mitübergehen eventuell noch vorhandener fester Teilchen oder gelöster Stoffe möglichst

verhindern. Das Destillat wird anschließend aus einer Quarz-apparatur nochmals destilliert. Etwa 300 ml Vorlauf werden verworfen. Nähere Angaben über solche Destillationen findet man z. B. bei *Thiessen* und *Herrmann*¹⁶) oder *Kortüm*¹⁷).

Zur Beurteilung der Reinheit eines Wassers kann man außer der Leitfähigkeitsmessung auch katalytische Wirkungen durch noch vorhandene Verunreinigungen (z. B. auf Wasserstoffperoxyd-Lösungen) heranziehen.

3a) Stabilisierung von alkalischen Wasserstoffperoxyd-Lösungen durch Reinigung mit Magnesiumhydroxyd

Zu den Versuchen A–F wurde destilliertes Wasser der Institutsanlage benutzt. Nach spektroskopischer Untersuchung enthielt es Spuren an Cu, Fe, Si und Ca(?). Das verwendete Perhydrol p.A. von Merck ist nach Mitteilung der Firma frei von jeglichen Zusätzen. Zur Herstellung der Reaktionslösung wurden 10 g Natriumhydroxyd p.A. zu 1 l gelöst. Je Versuch wurden 200 ml Reaktionslösung verwendet. Versuchstemperatur war 23° C, die zugesetzte Menge Wasserstoffperoxyd betrug 2 ml. Die Abnahme der Wasserstoffperoxyd-Konzentration im Laufe der Zeit wurde durch Titration der jeweils in 10 ml der Lösung noch vorhandenen Menge Wasserstoffperoxyd mit 0,0785 n Kaliumpermanganat-Lösung festgestellt.

Versuch A. Ohne weitere Zusätze. Die Abnahme der Wasserstoffperoxyd-Konzentration mit der Zeit gibt Kurve A in Bild 1 wieder.

Versuch B. In der Lauge wurde durch Zusatz einer konz. Lösung von 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ eine Fällung von Magnesiumhydroxyd erzeugt und erst dann das Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Die Abnahme des Wasserstoffperoxyd-Gehalts ist unbedeutend (Kurve B).

Versuch C. Es wurde durch Fällung der entspr. Menge Magnesiumhydroxyd in der Lauge und Dekantieren von 200 ml der klaren, überstehenden Lösung gereinigt. Nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd ist die Lösung ebenso stabil wie bei B (Kurve C).

Daraus folgt, daß Magnesiumhydroxyd die Katalysatoren nicht nur weitestgehend auszufällen und zu beseitigen, sondern auch von einer Einwirkung auf das Wasserstoffperoxyd abzuschirmen vermag.

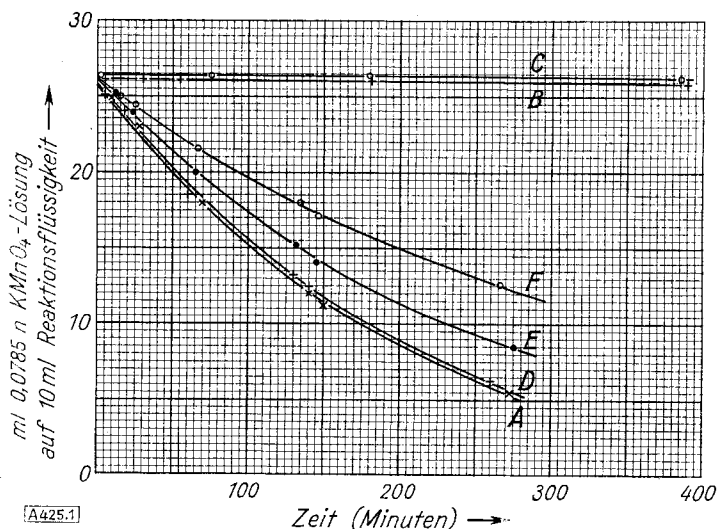


Bild 1
Stabilisierung von alkalischen H_2O_2 -Lösungen durch Magnesiumhydroxyd

Weitere Versuche zeigen, daß gelöstes Magnesiumhydroxyd die Zersetzungskatalysatoren des Wassers der Institutsanlage nicht unschädlich machen kann. Es wurde die oben benutzte katalysatorhaltige Lauge (bezeichnet mit α) mit solcher gleicher Konzentration, die mit Magnesiumhydroxyd gereinigt und von

¹⁴) Glemser, Fortschr. chem. Forsch. 2, Heft 2, 296 [1951].

¹⁵) O. Erämetsä, Suomen Kemistilehti 13 A, 37–38 [1940]; vgl. Chem. Zbl. 1941, I, 345.

¹⁶) Thiessen u. Herrmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 66 [1937].

¹⁷) G. Kortüm, Chem. Fabrik 13, 143 [1940].

diesem dekantiert worden war (bezeichnet mit β), versetzt. Die Mischungsverhältnisse betrugen:

Versuch A und D je 200 ml Lösung α und 0 ml Lösung β
 Versuch E 175 ml Lösung α und 25 ml Lösung β
 Versuch F 150 ml Lösung α und 50 ml Lösung β

Die Ergebnisse gibt Bild 1 wieder. Die Versuche A und D zeigen, daß die Messungen recht gut reproduzierbar waren. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds entspricht dem Gehalt der Lösung an Katalysatoren. Bei einer Bindung von Zersetzungskatalysatoren durch gelöstes Magnesiumhydroxyd könnte dies kaum der Fall sein.

Die Kurven entsprechen einer Reaktion 1. Ordnung, bezogen auf das Wasserstoffperoxyd. Die Übereinstimmung der gemäß dem Zeitgesetz

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot f^2/f_0^2 \cdot c$$

nach

$$kf^2/f_0^2 = K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c}$$

berechneten K-Werte für jede Katalysatorkonzentration beweisen dies. Die aus $K = kf^2/f_0^2$ berechneten, befriedigend übereinstimmenden Werte für k zeigen ferner die Zulässigkeit obigen Zeitgesetzes (s. Tab. 2).

Zeit min	K für Vers. A u. D Mengen an ungereinigtem Wasser		
	$f_0 = f = 1$	$f = 0,875$	$f = 0,75$
50	0,0053	0,0038	0,00281
100	0,0053	0,0039	0,00283
150	0,0053	0,0041	0,00280
200	0,0054	0,0042	0,00284
250	0,0053	0,0041	0,00280
300	(0,0059)	(0,0044)	(0,00265)
Mittel für K	0,0053	0,0040	0,0028
$k = K \cdot \frac{f_0^2}{f^2}$	0,0053	0,0052	0,0050

Tabelle 2

Konstanten zum katalytischen Zerfall des Wasserstoffperoxyds nach der Gleichung $-\frac{dc}{dt} = k \cdot f^2/f_0^2 \cdot c$.

Die eingeklammerten Werte sind bei der Bildung des Mittelwertes nicht berücksichtigt

3b) Katalytische Wirkung von Kupferhydroxyd auf Wasserstoffperoxyd in 1 n Natronlauge

1 n Natronlauge wurde hergestellt aus NaOH p.A. (Merck) und Wasser, das nach 2) gereinigt war. Je Versuch wurden 100 ml verwendet, der 1 ml Perhydrol Merck zugesetzt wurde. Die Kupfersalz-Lösung war durch Lösen von 2,68 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser, Auffüllen auf 100 ml und Verdünnen dieser Lösung im Verhältnis 1:100 hergestellt worden. 1 ml enthält 0,1 mg Cu. Die Temperatur betrug 26° C. Die Abnahme der Konzentration an Wasserstoffperoxyd wurde durch Titration von jeweils 10 ml der Reaktionsflüssigkeit mit 0,1 n Permanganat-Lösung festgestellt. Die Ergebnisse zeigt Bild 2. Die erste Titration zur Ermittlung des genauen Wertes für $t = 0$ geschah, nachdem das Wasserstoffperoxyd zur Lauge gegeben worden war. Dann wurde die unten bezeichnete Menge Kupfer in Form der Kupfersalz-Lösung zugesetzt ($t = 0$).

Man erkennt aus Tabelle 3, daß die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Kupfer in 1 n Lauge ebenfalls nach der 1. Ordnung verläuft. Auch die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit vom Quadrat der Kupferkonzentration (als Verhältnis $f:f_0$ ausgedrückt) ist wiederum festzustellen. Es gilt also die Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot c = kf^2/f_0^2 \cdot c.$$

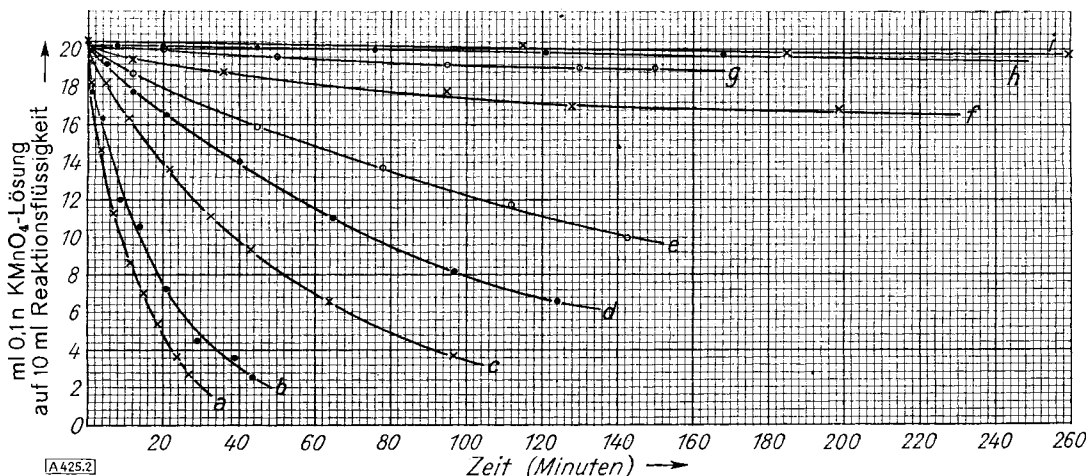
min	A K für $f =$ 0,1667*)	B K für $f = f_0 =$ 0,1111*)	C K für $f =$ 0,0778*)	D K für $f =$ 0,0556*)	E K für $f =$ 0,0444*)	F K für $f =$ 0,0222*)	G K für $f =$ 0,0111*)
6	0,0370						
9		0,0520					
12	0,0733						
18	0,0681	0,0482					
20			0,01840				
24	0,0720						
25				0,00984			
27		0,0478					
30	0,0755				0,00566		
36		0,0467					
40			0,01815			0,00207	0,000
45		0,0472					
50				0,00938			
60			0,01771		0,00516		
75				0,00945			
80			0,01785			0,00164	0,000
90					0,00506		
100			0,01785	0,00933			
120					0,00499	0,00139	0,000
125				0,00910			
150					0,00482		
160						0,00110	0,000
200						0,00096	
Mittel: 0,0752	0,0484	0,0180	0,0094	0,0051	0,0014	0,000	
$k = K \cdot \frac{f_0^2}{f^2} : 0,033$	0,048	0,037	0,038	0,032	0,035	0,050	

Tabelle 3

Konstanten zur katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in kupferhaltiger 1 n Natronlauge nach der Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot f^2/f_0^2 \cdot c$$

*) mg Cu in 100 ml Lösung. (Das entspricht den 0,15, 0,1, 0,07, 0,05, 0,04, 0,02 und 0,01 mg Cu, die zu 90 ml Lösung zugesetzt wurden).



A425.2

Bild 2. Durch Kupfer beschleunigte katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in 1 n Natronlauge

Bei allen Versuchen ist ein leichtes Fallen der Konstanten mit der Zeit zu verzeichnen. Bei den drei letzten Versuchsreihen mit sehr kleinen Katalysatorzusätzen ist die fallende Tendenz sehr deutlich. Der Grund dafür ist noch nicht gefunden worden. Eine Abnahme der Wirksamkeit des Katalysators ist wahrscheinlich. Bei einem weiteren Versuch H wurden 0,005 mg Cu auf 90 ml Lösung, bei Versuch I kein Cu zugesetzt. Die Konstanten dieser Versuche wurden nicht mehr berechnet.

4) Verhinderung der Kupfer-Wirkung auf alkalische Lösungen von Acetpersäure durch Magnesiumhydroxyd

Versuchstemperatur war 35° C. Die Anfangskonzentration an Acetpersäure war etwa 0,05 n, an Natronlauge etwa 0,5 n. Angewandt wurden jeweils 200 ml Lauge, die durch Ausfällen von Magnesiumhydroxyd gereinigt und dann von diesem abdekantiert worden war. Zu dieser Lauge wurden erst die Zusätze und dann die Acetpersäure gegeben. Während der Reaktion wurden von Zeit zu Zeit jeweils 10 ml der Reaktionsflüssigkeit entnommen und in ihnen Wasserstoffperoxyd und Acetpersäure nach früher mitgeteilter Methode bestimmt^{18, 19}). Die erhaltenen Werte sind im Bild 3 eingetragen.

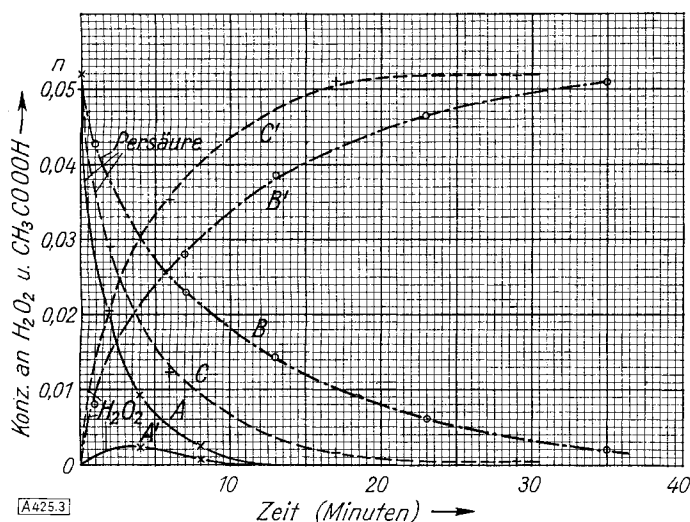


Bild 3

Die Wirkung von Kupferhydroxyd auf alkalische Lösungen von Acetpersäure und die Verhinderung dieser Wirkung durch Magnesiumhydroxyd

Versuch A. Zur Lauge zugesetzt wurde 1 ml Kupferchlorid-Lösung mit 0,44 mg Cu, so daß die Lösung 0,22 mg Cu in 100 ml enthält. Wie aus Kurve A hervorgeht, ist in wenigen Minuten aller aktiver Sauerstoff verschwunden. Anfänglich ist neben der Acetpersäure eine kleine Menge durch Hydrolyse entstandenes Wasserstoffperoxyd (Kurve A') vorhanden.

Versuch B. Nach Zusatz von 1,5 ml Kupferchlorid-Lösung (0,66 mg Cu) zu 300 ml Lauge und dann von 1,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, gelöst in wenig Wasser, wurde vom ausgefallenen Magnesiumhydroxyd abdekantiert und 200 ml dieser Lösung mit der Acetpersäure versetzt. Der Verlauf der Hydrolyse wird durch Kurve B und B' wiedergegeben. Die gebildete Menge Wasserstoffperoxyd ist jetzt der ursprünglichen Menge Acetpersäure äquivalent, die Kupfer-Wirkung ist also ausgeschaltet.

Versuch C wurde mit 1 ml Kupferchlorid-Lösung obiger Konzentration und 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Lauge, also mit glei-

¹⁸⁾ A. Kneip, Dissert. Rostock 1915.

¹⁹⁾ J. Mattner u. R. Mattner, Z. analyt. Chem. 134, 1 [1951].

chen Zusätzen wie Versuch B vorgenommen, das Magnesiumhydroxyd aber in der Lösung belassen. Die Messungen ergaben Kurve C und C'. Auch hier ist ein Verlust an aktivem Sauerstoff nicht zu verzeichnen, die Kupfer-Wirkung ist völlig aufgehoben. Die Hydrolyse Versuch C verläuft rascher als die des Versuchs B, weil die Verseifung der Acetpersäure bekanntlich durch festes Magnesiumhydroxyd beschleunigt wird⁸).

5) Anwendung der Magnesiumhydroxyd-Fällung bei der Raschigschen Hydrazin-Synthese

a) Die Hypochlorit-Lösung wurde aus 24 g NaOH p.A., 300 ml Wasser der Institutsanlage und 18 g Chlor hergestellt. Die Ammoniak-Lösung war käufliche 25proz. Ware, von der 500 ml mit 100 ml destilliertem Wasser der Institutsanlage verdünnt wurden. Die Ammoniak- und die Hypochlorit-Lösung wurden in je 6 Teile geteilt und zu 6 Versuchen verwandt. Es wurden die in Tabelle 4 angegebenen Substanzen zugefügt, die Hypochlorit- zur Ammoniak-Lösung gegeben und sofort auf die Hälfte eingekocht. Danach wurde abgekühlt und unter Wasserkühlung so lange konz. Schwefelsäure zugesetzt, wie noch Hydrazinsulfat ausfiel. Nach dem Absaugen wurde im Vakuumexsikkator getrocknet und gewogen.

Versuch	Zusätze	Ausbeute Hydrazinsulfat	Ausbeute in %
1	keine	nachweisbar	~ 0
2	keine	nachweisbar	~ 0
3	2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,6 g NaOH zum Ammoniak	1,6 g	30
4	je 2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,6 g NaOH zum Ammoniak u. zum Hypochlorit	2,6 g	22
5	1 g Tischlerleim	2,8 g	51
6	1 g Tischlerleim	2,6 g	48

Tabelle 4
Hydrazin-Synthese mit verschiedenen Zusätzen

Die Tabelle zeigt schon die Wirksamkeit des Magnesiumhydroxyds bei der Hydrazin-Synthese nach Raschig, obgleich die Ausbeuten noch hinter denen mit Leimzusatz zurückbleiben, was auf unvollständige Bindung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung zurückzuführen ist.

b) Das zur Selbstbereitung einer Ammoniak-Lösung benötigte Wasser wurde gereinigt: 1 l destilliertes Wasser der Institutsanlage wurde mit 2 g krist. Magnesiumsulfat versetzt, dann 2 g in Wasser gelöstes Natriumhydroxyd und etwa 0,5 ml 0,1 n Kaliumpermanganat-Lösung zugefügt. Vom gebildeten Niederschlag wurde abdekantiert und die klare Lösung aus einer Quarzapparatur destilliert. Der Vorlauf wurde verworfen. Einleiten von NH_3 in so gereinigtes Wasser ergab die Ammoniak-Lösung. Die wie oben hergestellte Hypochlorit-Lösung wurde zu konz. Magnesiumsulfat-Lösung gegeben (1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ auf 150 ml NaOCl -Lösung) und vom Niederschlag durch Dekantieren abgetrennt.

Mit den beiden derart gereinigten Lösungen wurden Ausbeuten an Hydrazinsulfat von 50% erhalten, die also ebenso hoch sind wie die bei Leimzusatz erreichten. Das so gewonnene Hydrazinsulfat zeichnet sich durch große Reinheit aus. Trilon B ermöglicht nach Pfeiffer und Simons¹¹) nur 25proz. Ausbeuten. Möller erreichte mit sehr reinen Lösungen Ausbeuten von 46% und bei Zusatz von Mannit oder Gelatine und sehr großem Ammoniak-Überschuß maximal solche von 55%. Er bezeichnet diese Ausbeute als oberen Grenzwert, dem wir also durch Reinigung der Reagenzien mit Magnesiumhydroxyd ziemlich nahe gekommen sind.

Eingeg. am 5. März 1952 [A 425]