

**361. Alfons Krause: Katalytische  $H_2O_2$ -Zersetzung und die „aktiven Stellen“ der amorphen Eisen(III)-hydroxyde und ihrer Alterungsprodukte. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XXVII. Mittel.<sup>1)</sup>; mitbearbeitet von D. Kaniowska).**

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

(Eingegangen am 11. Juli 1936.)

Die katalytische Zersetzung des  $H_2O_2$  durch Eisen(III)-hydroxyde hat schon früher und öfters das Interesse der Chemiker und Biologen in Anspruch genommen<sup>2)</sup>. Hüttig und Mitarbeiter<sup>3)</sup> haben wohl als erste systematische Untersuchungen angestellt und in ihren Arbeiten über „Aktivität“ der Eisen(III)-hydroxyde namhafte Unterschiede unter ihren Vertretern feststellen können. So erwies sich die katalytische Wirksamkeit des röntgenographisch amorphen, dunkelbraunen Ortho-ferrihydroxyds am größten, während der kristalline Goethit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )<sup>n</sup> eine Wasserstoffperoxyd-Lösung verhältnismäßig am langsamsten zersetzte. Die genaue Charakteristik der Eisen(III)-hydroxyde, welche von verschiedener Seite her mit Hilfe mannigfacher Methoden<sup>4)</sup> im Laufe der Zeit folgte, ergab auffälligerweise auch in anderer Hinsicht ganz ähnliche markante Unterschiede zwischen dem Ortho-hydroxyd und dem Goethit. Ihr differentes Verhalten geht vor allem aus der Silberbindungsfähigkeit und der Löslichkeit in 32.5-proz.  $\text{HNO}_3$  hervor. Lufttrockenes Orthohydroxyd (0.2 g) ist in diesem Lösungsmittel (25 ccm) bei 20° innerhalb höchstens einer Stunde glatt löslich, Böhm's Goethit<sup>5)</sup> dagegen unlöslich<sup>6)</sup>. Ortho-ferrihydroxyd-Gel bindet viel Silber, indem es ein Silberferrit  $\text{Ag}_3\text{H}(\text{FeO}_2)_4$  bildet<sup>7)</sup>, während der Goethit keine oder praktisch keine austauschbaren Wasserstoffe hat<sup>8)</sup>. Auf der Suche nach der Ursache der katalytischen Wirksamkeit der Eisen(III)-hydroxyde und -oxydhydrate sind wir im Verlauf unserer Untersuchungen mehr und mehr zu der Überzeugung gelangt, daß die katalytische  $H_2O_2$ -Zersetzung durch „aktive Stellen“ verursacht wird, die in erster Linie mit der Fähigkeit der Silberferrit-Bildung in Zusammenhang zu bringen sind und somit strukturellchemisch gedeutet werden können. Nachdem wir in den letzten Arbeiten auf eine solche Möglichkeit und Deutung kurz hingewiesen hatten<sup>9)</sup>, stellten wir uns die

<sup>1)</sup> XXVI. Mittel.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **227**, 417 [1936]; vergl. auch A. Krause, Kolloid-Ztschr. **75**, 288 [1936].

<sup>2)</sup> L. A. Welo u. O. Baudisch, „Active Iron II“, Chem. Reviews **15**, 85 [1934].

<sup>3)</sup> G. F. Hüttig u. H. Garside, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **179**, 49 [1929]; G. F. Hüttig u. A. Zörner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **184**, 180 [1929].

<sup>4)</sup> Die betr. Literatur s. in Gmelins Handb. d. anorgan. Chem., 8. Aufl., Tl. B, Lfg. 1, S. 122 [1929]; ferner in Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 3. Abt., 2. Tl. B. Lfg. 1, S. 222 [1930]; P. Pascal, Traité de chim. minérale, Bd. IX, 739 [1933].

<sup>5)</sup> J. Böhm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **149**, 212 [1925].

<sup>6)</sup> A. Krause u. H. Torno, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 98 [1933].

<sup>7)</sup> A. Krause u. K. Pilawski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **197**, 301 [1931].

Nur im Moment des Entstehens, d. h. beim gleichzeitigen Eingießen einer Ferrinitrat- und Silbernitrat-Lösung in eine ununterbrochen kochende  $\text{NaOH}$ -Lösung, bildet das „native“ Ortho-hydroxyd ein der obigen Formel entsprechendes Silberferrit  $\text{Ag}_3\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1.35$ . Gefälltes Ortho-hydroxyd (A 1), das schon etwas polymerisiert ist, gibt ein Silberferrit  $\text{Ag}_3\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1.25$  bis  $1:1.28$ ; vergl. A. Lewandowski unter Fußn. 13.

<sup>8)</sup> vergl. Z. Czapska unter Fußn. 7.

<sup>9)</sup> A. Krause u. Z. Ernst, B. **69**, 656 [1936]; A. Krause u. S. Krzyżański, s. Fußnote 1.

Aufgabe, diese Hypothese einer eingehenden experimentellen Prüfung zu unterziehen, worüber im folgenden berichtet wird.

#### Versuchsmaterial und Ausführung der Versuche.

Folgende Ortho-ferrihydroxyde wurden z. Tl. neu oder nach bereits bekannten Verfahren hergestellt:

1) Gewöhnliches Ortho-hydroxyd (A 1) aus einer Lösung von 5 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  durch schnelle Fällung mit 15 ccm 25-proz.  $\text{NH}_3$ -Lösung (pyridinfrei, p. a.) bei etwa  $20^\circ$ . Nachdem das Reaktionsgemisch einige Min. gerührt worden war, wurde das dunkelbraune Hydroxyd durch ein gewöhnliches Filter gegossen und mit dest. Wasser fortlaufend etwa 24 Stdn. gewaschen, bis das Filtrat  $\text{Cl}'$ - und  $\text{NH}_3$ -frei war. Das Hydrogel trocknete an der Luft zu großen, schwarzen Brocken, die nach dem Zerpulvern ein braunes Pulver bildeten<sup>10)</sup>.

2) Das Ortho-hydroxyd-Gel (A 1) wurde nach dem Auswaschen 15 Min. in 150 ccm kochendem Wasser erhitzt und weiter wie oben behandelt.

3) Das in 100 ccm Wasser aufgeschlämmte Ortho-hydroxyd-Gel (A 1) versetzten wir mit 0.1 ccm einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (1 g  $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  in 25 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ) und wuschen möglichst schnell mit kaltem Wasser, bis das Filtrat chlorfrei war.

4) Ein sehr schnell alterndes Ortho-hydroxyd (A 2) wurde ebenfalls aus  $\text{FeCl}_3$ -Lösung, aber mit einem großen Überschuß von konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung gefällt, so daß ihre Konzentration über dem Niederschlag etwa 8-n. war. Es trocknet an der Luft als braunes rostähnliches, sandiges Pulver<sup>11)</sup>.

5) Das ziegelfarbene Iso-ortho-hydroxyd wurde nach der Vorschrift von A. Krause und J. Garbaczówna<sup>12)</sup> durch Oxydation einer  $\text{FeSO}_4$ -Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Behandlung des ausgeschiedenen gelben Sulfats mit verd.  $\text{NH}_3$ -Lösung hergestellt.

6) Poly-ortho-hydroxyde wurden a) durch 3 Min. langes Kochen in 1-n. NaOH von Ortho-hydroxyd-Gel (A 1) oder b) durch Eingießen einer Ferrinitrat-Lösung in kochende NaOH-Lösung erhalten, deren Konzentration nach Fällung 1-n. war. Nähere Einzelheiten darüber sind in der Arbeit von A. Krause und M. Ciokówna<sup>13)</sup> zu finden.

Ferner wurden untersucht:

7) Ein wie oben nach 6a) hergestelltes Poly-ortho-hydroxyd, welches als Hydrogel 147 Tage in 1-n. NaOH bei  $20^\circ$  aufbewahrt wurde und dabei unverändert blieb<sup>14)</sup>.

8) Ortho-hydroxyd (A 1), welches 3 Stdn. in 1-n. NaOH gekocht wurde<sup>15)</sup>.

Sämtliche genannten Ortho-hydroxyde 1) bis 8) zeigten ein amorphes Debye-Scherrer-Röntgenogramm<sup>16)</sup> und waren in 32.5-proz.  $\text{HNO}_3$  bei  $20^\circ$  löslich. Ihr Wassergehalt im lufttrocknen Zustand schwankte um 30 % herum.

Die Alterungsprodukte: 9) Alterungsprodukte wurden aus dem frischen Ortho-hydroxyd-Gel (A 1) derart erhalten, daß dasselbe verschieden lange Zeit (24 Stdn. bis  $4\frac{1}{2}$  Jahre) in 1-n. und 0.5-n. NaOH bei  $20^\circ$  aufbewahrt wurden<sup>17)</sup>. Die gealterten Gele wurden nach gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser an der Luft getrocknet und gepulvert. Sie waren dunkelgelb bis rein gelb und zeigten sämtlich die Interferenzen des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ihr Wassergehalt lag innerhalb der Grenzen von 11—bis 19%. In 32.5-proz.  $\text{HNO}_3$  zeigten sie zum Unterschied von den amorphen Ortho-hydroxyden

<sup>10)</sup> A. Krause, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **174**, 147 [1928].

<sup>11)</sup> A. Krause, W. Swiátkowska, H. Torno u. J. Stock, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 213 [1934].

<sup>12)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 296 [1933].

<sup>13)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 23 [1932].

<sup>14)</sup> Nach Versuchen von L. Mizgajski im hiesigen Institut.

<sup>15)</sup> Nach Versuchen von H. Szczekocki im hiesigen Institut.

<sup>16)</sup> Wir benutzten eine Röntgen-Anlage nach Siemens mit  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung, bei 45 KV, 8 mAmp. und 10—20 Min. Belichtungsdauer.

<sup>17)</sup> vergl. auch A. Krause u. A. Lewandowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 328 [1932].

keine Löslichkeit. Nur die 24 Stdn. und 48 Stdn. gealterten Hydrogele enthielten noch salpetersäurelösliche Ortho-hydroxyd-Beimengungen. Die Silberbindung ist bei den jungen gelben Alterungsprodukten sehr gut, nimmt aber mit der Zeit, beim Lagern in 1-n. NaOH ab, um beim fertigen Goethit auf Null zu sinken.

10) Auch der gelbe Goethit<sup>18)</sup> nach I. Böhm<sup>19)</sup> bindet kein Silber. Er wurde hergestellt durch 2-stdg. Erhitzen des frischen Ortho-hydroxyd-Gels (A 1) bei 150° in 2-n. KOH im Autoklaven, nachdem das Hydrogel zuvor einer 2 -3-stdg. vorbereitenden Alterung in 2-n. KOH ausgesetzt worden war<sup>20)</sup>. Der Goethit nach Böhm ist, wie auch die übrigen orthohydroxyd-freien gelben Metahydroxyde, in 32.5-proz.  $HNO_3$  bei 20° unlöslich. Für solche Hydrate eignen sich Löslichkeitsbestimmungen in kochender 1.4-n.  $H_2SO_4$ , welche Aufklärungen über die Größe ihrer kristallinen Monone bringen<sup>21)</sup>. Es gibt Goethite, die sich in diesem Lösungsmittel schwer und leicht lösen. Die in den Tabellen angeführte Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der Hydrate ist in %  $Fe_2O_3$  angegeben, indem ihr Gesamteisengehalt = 100 %  $Fe_2O_3$  gesetzt wurde.

Um die katalytische  $H_2O_2$ -Zersetzung zu messen, stellten wir jedesmal frisch eine etwa 0.3-proz.  $H_2O_2$ -Lösung (etwa 0 2-n.) durch Verdünnen von Mercks Perhydrol her. 220 ccm dieser Lösung wurden in gut gereinigten 300 ccm-Erlenmeyer-Kolben bei 20° im Ostwaldschen Thermostaten 30 Min. vorgewärmt, worauf eine 10 ccm-Probe entnommen, mit 25 ccm etwa 30-proz.  $H_2SO_4$  angesäuert und mit  $n_{10}$ - $KMnO_4$  titriert wurde. Nun wurden zu den 210 ccm  $H_2O_2$ -Lösung 0.4 g des zu untersuchenden, lufttrocknen und im Achatmörser gut gepulverten Eisen(III)-hydroxyds hinzugefügt, das Reaktionsgemisch sofort gut umgerührt und des weiteren im Thermostaten bei 20° bis zu Ende des Versuches ruhig stehen gelassen. Alle 10 Min. wurden 10 ccm abpipettiert, wie oben angesäuert und manganometrisch bestimmt. Die zur Kontrolle jedesmal und gleichzeitig ausgeführten Blindversuche ergaben keine Selbstzersetzung der  $H_2O_2$ -Lösung. Die Ergebnisse waren gut reproduzierbar, sogar besser, als wir es zunächst angenommen hatten. Demgemäß haben wir auch Mittelwerte angeben können, wie sie in Tab. 2 und 4 zu finden sind. Die durch die Ortho-hydroxyde hervorgerufene  $H_2O_2$ -Zersetzung ist verhältnismäßig sehr stark und verläuft gemäß einer Reaktion erster Ordnung, wie aus den nachstehend angegebenen Beispielen hervorgeht (Tab. 1).

Des weiteren haben wir aus praktischen Gründen von einer ausführlichen Wiedergabe des gesammelten Zahlenmaterials Abstand genommen und begnügen uns mit der in Tab. 2 vorhandenen Zusammenstellung, in welcher nur die die nach 50 Min. manganometrisch ermittelte Gesamt- $H_2O_2$ -Zersetzung (abgekürzt  $H_2O_2$ -G. Z. wie in Tab. 1) für jedes Eisen (III)-hydroxyd angegeben ist. Die K-Werte zeigten genügende Konstanz für ein und dasselbe, aber in verschiedenen Portionen und zu verschiedenen Zeiten hergestellte Hydroxyd. Für sämtliche, in Tab. 2 genannten Hhydroxyde betrugen die Geschwindigkeitskonstanten K von 0.98 bis  $1.6 \cdot 10^{-2}$  (Zeitangabe in Min.).

<sup>18)</sup> Die Bezeichnung „Künstliches Nadeleisenerz“ für den künstlichen Goethit, die in letzter Zeit von einigen auf diesem Arbeitsgebiet tätigen Forschern gebraucht wird, widerspricht dem Begriff „Erz“, mit dem man stets die Härte des Materials in Beziehung zu bringen pflegt. Der künstliche lufttrockne Goethit ist nämlich zum Unterschied von dem natürlichen sehr weich, und zwar bedeutend weicher als das lufttrockne amorphe Ortho-hydroxyd (A 1). Wir halten es daher für richtig, sowohl für das künstliche als auch für das natürliche  $\alpha$ -Eisen(III)-oxydhydrat den Namen Goethit weiter beizubehalten, wobei letztenfalls der mineralogische Name Nadeleisenerz natürlich seine volle Berechtigung beibehält; vergl. A. Krause, Ztschr. Elektrochem. **41**, 337 [1935].

<sup>19)</sup> I. c.

<sup>20)</sup> A. Krause u. H. Torno, I. c.

<sup>21)</sup> vergl. Fußn. 19.

Tabelle 1.

$H_2O_2$ -Zersetzung durch lufttrocknes Ortho-hydroxyd (A 1). 0.4 g Substanz + 210 ccm  $H_2O_2$ -Lösung (etwa 0.3 %);  $t = 20^\circ$ . 10 ccm  $H_2O_2$ -Lösung =  $a_0$  ccm  $n/10$ -KMnO<sub>4</sub>.

Ortho-hydroxyd gefällt mit pyridinfreiem Ammoniak						
	I	II	III	I	II	III
$a_0 \rightarrow$	19.80	19.86	19.98	$K \cdot 10^2$	$K \cdot 10^2$	$K \cdot 10^2$
10'	17.44	17.23	17.43	1.27	1.42	1.37
20'	15.59	15.25	15.59	1.20	1.32	1.24
30'	13.74	13.54	14.01	1.19	1.28	1.18
40'	12.15	11.95	12.39	1.22	1.27	1.20
50'	10.77	10.61	11.12	1.22	1.25	1.17
$H_2O_2$ -G. Z.	9.03	9.25	8.86			
Diff. ( $a_0 - 50'$ )						

Ortho-hydroxyd gefällt mit pyridinhaltigem Ammoniak						
	I	II	III	I	II	III
$a_0 \rightarrow$	19.60	19.47	19.34	$K \cdot 10^2$	$K \cdot 10^2$	$K \cdot 10^2$
10'	17.71	17.58	17.68	1.01	1.02	0.95
20'	16.14	16.14	15.81	0.97	0.94	1.01
30'	14.77	14.77	14.38	0.94	0.92	0.99
40'	13.39	13.46	13.23	0.95	0.92	0.95
50'	11.96	12.15	12.13	0.99	0.94	0.93
$H_2O_2$ -G. Z.	7.64	7.32	7.21			
Diff. ( $a_0 - 50'$ )						

Ein Vergleich der hier untersuchten Ortho-hydroxyde lehrt, daß ihre katalysatorische Fähigkeit sich im Rahmen ähnlicher Zahlen bewegt, und zwar gleichgültig, ob es sich um alte<sup>22)</sup> und junge Ortho-hydroxyde, um das gewöhnliche Ortho-hydroxyd (A 1) oder das schnell alternde (4) oder gar um das nichtalternde Poly-ortho-ferrihydroxyd<sup>23)</sup> handelt. Jedenfalls steht die „Alterungsaktivität“ bzw. der mehr oder weniger „unterkühlte“ Zustand<sup>24)</sup> der amorphen Ortho-hydroxyde in keinem rechten Zusammenhang mit ihrer katalytischen Wirksamkeit (Tab. 2, a—f; Tab. 3, b—c). Man könnte daraufhin geneigt sein, den amorphen Zustand schlechthin für die  $H_2O_2$ -Katalyse verantwortlich zu machen. Doch haben wir neuerdings aus dem Ortho-hydroxyd (A 1) ein röntgenographisch amorphes Hydrat darstellen können (8), das eine  $H_2O_2$ -Lösung bedeutend schwächer zersetzte. Es hatte im lufttrocknen Zustand etwa gleichen Wassergehalt (etwa 26 %), war auch sonst dem Ortho-hydroxyd (A 1) sehr ähnlich, band aber im Gegensatz zu diesem praktisch kein Silber<sup>25)</sup>. Wenn also das Fehlen der durch Silber austauschbaren Wasserstoffe im Eisen-(III)-hydroxyd einen starken Rückgang der katalytischen Wirksamkeit gegenüber einer  $H_2O_2$ -Lösung bedingt, so wird man

<sup>22)</sup> Versuche von W. Kocay im hiesigen Institut, Tab. 3, b.

<sup>23)</sup> Über dieses nicht alternde, röntgenographisch amorphe Poly-ortho-ferrihydroxyd werden wir später und gesondert berichten.

<sup>24)</sup> vergl. Fußn. 11.

<sup>25)</sup> Versuche von H. Szczekocki im hiesigen Institut; vergl. Tab. 3, a.

Tabelle 2.

$H_2O_2$ -Zersetzung durch röntgenographisch amorphe Ortho-hydroxyde. 0.4 g Substanz + 210 ccm  $H_2O_2$ -Lösung (etwa 0.3 %);  $t = 20^\circ$ ; 10 ccm  $H_2O_2$ -Lösung  $\approx a_0$  ccm  $n/10^6$ - $KMnO_4$ .

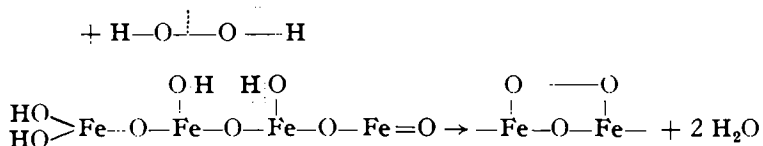
Eigenschaften der Hydroxyde	(1) Ortho- hydroxyd (A 1)	(2) Ortho- hydroxyd (A 1), 15 Min. in Wasser gekocht	(3) Ortho- hydroxyd (A 1) + einige Tropfen $FeCl_3$	(4) Ortho- hydroxyd (A 2)	(5) Iso-ortho- hydroxyd	(6) Poly-ortho- hydroxyd, 3 Min. in 1-n. NaOH gekocht
Scheinbare Dichte (lufttrocken) ...	1 (Bezugseinheit)	0.95	1	0.74	0.61	0.95
% $H_2O$ lufttrocken .....	30.7	27.5	30.1	31.9	32.4	27.0
Alterung .....	schnell	langsamer	schnell	sehr schnell	schnell	altert nicht
Silberferrit-Bildung $Ag_2O \cdot Fe_2O_3$ ...	1:1.26	1:1.10	1:1.20	1:1.12	1:1.28	1:1.03
$a_0$ ccm $n/10^6$ - $KMnO_4$ .....	19.8	19.7	20.2	19.6	19.8	19.9
nach 50' .....	10.7	10.2	10.6	9.5	11.9	10.3
$H_2O_2$ -G. Z. Diff. ( $a_0$ —50') wie in Tab. 1. ....	9.1 a	9.5 b	9.6 c	10.1 d	7.9 e	9.6 f

Tabelle 3.

$H_2O_2$ -Zersetzung durch röntgenographisch amorphe Ortho-hydroxyde, auch in verschiedenen Medien. 0.2 g Substanz + 210 ccm  $H_2O_2$ -Lösung (etwa 0.3 %);  $t = 20^\circ$ ; 10 ccm  $H_2O_2$ -Lösung  $\approx a_0$  ccm  $n/10^6$ - $KMnO_4$ .

Eigenschaften der Hydroxyde	(8) Ortho- hydroxyd (A 1), 3 Stdn. in 1-n. NaOH gekocht	(7) Poly- ortho- hydroxyd 147 Tage alt	(1) Ortho- hydroxyd (A 1)	(1) Ortho- hydroxyd (A 1) + 5 ccm 0.14-n. Essig- säure	Nur 5 ccm 0.14-n. Essig- säure + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(1) Ortho- hydroxyd (A 1) + 1.7 ccm 1-n. NaOH	Nur 1.7 ccm 1-n. NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Scheinbare Dichte (lufttrock.)	0.83	1.16	1	saures Medium			alkalisches Medium	
% H <sub>2</sub> O lufttrocken	25.9	25.9	30.7					
Alterung	altert nicht	altert nicht	schnell					
Silberferrit-Bildung	kein Silber	1:1.26	1:1.26					
Ag <sub>2</sub> O · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.2	19.6	19.8	Y	Y	Y	Y	Y
a <sub>0</sub> ccm n/10 <sup>6</sup> KMnO <sub>4</sub>	16.6	15.6	13.4	19.5	19.6	19.2	19.3	19.3
nach 50'	15.0	12.0	8.9	15.8	19.0	8.6	18.9	18.9
nach 100'	4.2	7.6	10.9	13.4	18.95	5.1	18.8	18.8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -G. Z. Diff. (a <sub>0</sub> —100') ..	a	b	c	6.1	0.65	f	0.5	0.5

in der Hauptsache diese Wasserstoffe als die „aktiven Stellen“ ansehen müssen, welche die Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  dadurch hervorgerufen, daß sie im Sinne Wielands hydrierend wirken. Dabei können vorübergehend auftretende und leicht zersetzliche Eisen(III)-peroxyde entstehen, deren Annahme z. Zt. nicht mehr hypothetisch ist, sondern den letzten Untersuchungen von Krause und Mitarbeitern<sup>26)</sup> zufolge reale Grundlagen hat. Die Wirkungsweise zwischen einem 4 Fe-atomigen Ortho-hydroxyd-Molekül<sup>27)</sup> und dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  ließe sich strukturell etwa folgendermaßen wiedergeben:



Das entstandene Eisen(III)-peroxyd zerfällt durch Hydrolyse oder vielleicht auch infolge Reduktion, die durch ein neues  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül hervorgerufen sein kann, und der Vorgang beginnt von neuem. Natürlich geschieht das unter der Voraussetzung, daß das Eisenatom ein guter Empfänger für derartige oxydative Angriffe ist und ferner die aktiven Wasserstoffe sich offenbar in einer glücklichen *cis*-Stellung befinden. Von großer Bedeutung ist aber auch das Medium, in welchem die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung stattfindet. So erfolgt im alkalischen Milieu noch intensivere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung<sup>28)</sup>, da durch die in Lösung befindlichen  $\text{OH}'$ -Ionen die aktiven Wasserstoffe des Ortho-hydroxyds noch stärker aktiviert werden (Tab. 3, c, f, g). Andererseits ist die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung in saurer Lösung bedeutend schwächer<sup>29)</sup>, indem die Aktivität der betr. Wasserstoffe naturgemäß abnimmt (Tab. 3, c, d, e). Unter solchen Bedingungen könnte man, infolge stark positiver Aufladung des Eisen(III)-hydroxyds durch  $\text{H}'$ -Ionen, an eine teilweise „Aktivierung“ der im Eisen(III)-hydroxyd-Molekül vorhandenen OH-Gruppen denken. Mit solchen OH-Gruppen kann das  $\text{H}_2\text{O}_2$  ebenfalls reagieren, und zwar infolge seines schwach heteropolaren Charakters ( $\text{H}'\text{O}_2'$ ), doch ist eine solche Umsetzung bei weitem nicht so stark wie die auf Hydrierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  beruhende (Tab. 3, c, g).

Freie OH-Gruppen entstehen auch bei der Hydrolyse von Eisen(III)-salzen, z. B. einer Eisen(III)-nitrat-Lösung, welche sicher basische Eisen(III)-nitrate oder auch Eisen(III)-hydroxyd-Moleküle enthält, deren Existenz dadurch sichergestellt ist, daß sogar die festen gelbfarbigen Hydrolyseprodukte (Meta-hydroxyde), die mit der Zeit im Laufe der genannten Hydrolyse auftreten, aktive Wasserstoffe enthielten, indem sie Silber banden<sup>30)</sup>. Damit kann man zwanglos die Tatsache erklären, daß eine hydrolysierte Ferrisalz-Lösung eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zersetzt, während eine angesäuerte Ferrinitrat-Lösung diese Fähigkeit kaum besitzt<sup>31)</sup>.

<sup>26)</sup> A. Krause, E. Kemnitz, F. Wyszynski u. J. Sawicki, B. **68**, 1734 [1935].

<sup>27)</sup> A. Krause u. K. Pilawski, l. c.

<sup>28)</sup> Versuche von M. Ciokówna im hiesigen Institut.

<sup>29)</sup> Versuche von W. Kocay im hiesigen Institut.

<sup>30)</sup> A. Krause, Z. Czapska u. J. Stock, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 385 [1932].

<sup>31)</sup> vergl. die Versuche von I. S. Teletor u. W. M. Ssimonowa (Ukrain. chem. Journ. **6** [1], 75 [1931]), die unsrerseits (gemeinsam mit St. Gawrych) bestätigt wurden.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, daß die „aktiven Stellen“ nicht unbedingt eine Funktion des amorphen Zustands sind. Sie müßten deshalb auch in krystallinen Eisen(III)-hydroxyden auffindbar sein, falls letztere nur die erforderlichen OH-Gruppen mit den aktiven (bzw. austauschbaren) Wasserstoffen enthalten. Diese Vermutung ließ sich in der Tat an einem Alterungsprodukt bestätigen, das durch 24-stdg. Lagerung des Ortho-hydroxyd-Gels (A 1) in 1-n. NaOH hergestellt wurde und dem Aussehen nach fast gelb war<sup>32)</sup>. Das Präparat enthielt nur noch 28.6% Ortho-hydroxyd, während 71.4% aus gelbem Meta-hydroxyd (eisenige Säure, Keime)<sup>33)</sup> bestanden. Es zeigte bereits deutlich die Interferenzen des Goethits, wenn auch die Linien etwas verbreitert waren, band viel Silber ( $Ag_2O : Fe_2O_3 = \text{rund } 1:1$ ) und katalysierte demgemäß den  $H_2O_2$ -Zerfall gut (Tab. 4. a). Mit der Zeit gehen wohl

Tabelle 4.

$H_2O_2$ -Zersetzung durch gelbe Alterungsprodukte des Ortho-hydroxyds (A 1). 0.4 g Substanz + 210 ccm  $H_2O_2$ -Lösung (etwa 0.3%);  $t = 20^\circ$ ; 10 ccm  $H_2O_2$ -Lösung =  $a_0$  ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>.

Alterungsdauer (20°)	24 Stdn. in 1-n.NaOH	2 Tage in 1-n.NaOH	150 Tage in 1-n.NaOH	4 1/2 Jahre in n/2 NaOH	Goethit nach Böhm
Scheinbare Dichte (lufttrocken) ..	0.5	0.5	0.35	0.37	0.48
% $H_2O$ lufttrocken .....	19.4	18.0	17.5	16.8	11.2
Röntgendiagramm .....	Interferenzen des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot H_2O$ (Goethit)				
Löslichkeit in 32.5-proz. $HNO_3$ ..	71.4% unlöslich	86.0% unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Löslichkeit in kochender 1.4-n. $H_2SO_4$ .....	löslich	löslich	7.0% unlöslich	17.9% unlöslich	76.5% unlöslich
Silberferrit-Bildung $Ag_2O : Fe_2O_3$	1:1.05	1:1.15	binden kein Silber		
$a_0$ ccm $n_{10}$ -KMnO <sub>4</sub> .....	19.9	20.5	20.0	20.05	19.95
nach 50' .....	12.0	15.3	19.8	19.80	19.95
$H_2O_2$ -G. Z. Diff. ( $a_0 - 50'$ ) wie in Tabelle 1 u. 2 .....	<b>7.9</b> a	<b>5.2</b> b	<b>0.2</b> c	<b>0.25</b> d	<b>0.00</b> e

die OH-Gruppen in Ol-Gruppen über; es entsteht schließlich, durch weitere Alterung in NaOH-Lösung bzw. durch Krystallisation oder „Entglasung“ der fertige Goethit<sup>34)</sup>. Die Silberbindung sinkt dabei praktisch auf Null und desgl. nehmen auch die katalytischen Fähigkeiten ab und verschwinden im Laufe der Zeit so gut wie völlig. Man sieht das an den Goethit-Präparaten c, d in Tab. 4. Diese Präparate verhalten sich ebenso wie der Goethit nach Böhm praktisch indifferent gegen eine  $H_2O_2$ -Lösung, obwohl sie sich in Bezug auf ihre Löslichkeit und in ihrer scheinbaren Dichte sehr unterscheiden (Primär- und Sekundärteilchen). Katalysatorische Unwirksamkeit im Verein

<sup>32)</sup> Die Alterung des Ortho-hydroxyds in NaOH vergl. Fußn. 6 u. 17.

<sup>33)</sup> s. Fußn. 11.

<sup>34)</sup> s. Fußn. 17.

mit der Unfähigkeit Silber zu binden, ist ein gesicherter Beweis dafür, daß das fertige Goethit-Molekül bzw. Goethit-Gitter das chemisch gebundene Wasser nicht als OH-Gruppen, sondern in Form von stark komplex gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen enthält<sup>35)</sup>.

Gelegentlich der vorliegenden Untersuchungen möchten wir noch auf eine interessante Beobachtung hinweisen, die recht bezeichnend für die große Labilität und Empfindlichkeit des frisch gefällten Ortho-hydroxyd-Gels ist. Bei Verwendung einer Merckschen 25-proz. Ammoniak-Lösung pro analysi, die wider Erwarten etwas pyridinhaltig war, hatte das aus  $\text{FeCl}_3$ -Lösung gefällte amorphe Ortho-hydroxyd (A 1) geringere katalytische Wirksamkeit, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist. Pyridin wirkt also ein wenig „giftig“.

#### Zusammenfassung.

Die röntgenographisch amorphen Ortho-ferrihydroxyde zersetzen eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung verhältnismäßig stark, und zwar gemäß einer Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten bei 20° sind von der Größenordnung  $10^{-2}$  (Zeit in Min.). Nähere Einzelheiten darüber sind im Text zu finden.

Es wurden nach verschiedenen Methoden hergestellte, nämlich schnell alternde, langsam alternde und auch nicht alternde, junge sowie alte Ortho-hydroxyde untersucht. Sie katalysierten etwa gleich stark, und zwar deshalb, weil sie sämtlich gut Silber binden. Gemäß der in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Theorie sind die in den Ortho-hydroxyden vorhandenen, durch Silber austauschbaren Wasserstoffe auch im Sinne Wielsands als aktiv anzusehen, und das Wasserstoffperoxyd kann demgemäß dehydrierend wirken, wodurch dessen Zersetzung erfolgt. Der Chemismus dieses Vorgangs, der mit der vorübergehenden Bildung einer labilen Eisen(III)-peroxyd-Verbindung verknüpft ist, ist im Text strukturechemisch näher erläutert.

Erst wenn das amorphe Ortho-hydroxyd nach geeigneter Behandlung unfähig wird, Silber zu binden, sinken auch die katalytischen Fähigkeiten ganz beträchtlich. Der amorphe Zustand und die „Alterungsaktivität“ stehen also in keinem rechten Zusammenhang mit der katalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung.

Die aktiven Stellen können demnach auch in krystallinen Eisen(III)-hydroxyden vorhanden sein, sofern diese nur die erforderlichen OH-Gruppen mit den durch Silber austauschbaren Wasserstoffen enthalten. Ein junges, fast gelbes Alterungsprodukt (eisenige Säure aus Ortho-hydroxyd), das bereits deutlich die Interferenzen des Goethits zeigte, zersetzte die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung noch stark und band auch gut Silber. Im Verlauf der weiteren Alterung in 1-n. und 0.5-n. NaOH sinkt allmählich die Fähigkeit der Silberbindung und desgleichen die katalytische Wirksamkeit praktisch auf Null. Der dabei entstehende fertige Goethit  $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$  unterscheidet sich hinsichtlich dieser Eigenschaften von dem durch Autoklavbehandlung nach Böhm gewonnenen Goethit praktisch nicht, wohl aber in bezug auf die scheinbare Dichte und Löslichkeit in kochender 1.4-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Das mit schwach pyridinhaltiger Ammoniak-Lösung (Merck, p. a.) gefällte Ortho-hydroxyd zeigte etwas schwächere katalytische Eigenschaften als das mit pyridinfreiem Ammoniak hergestellte Hydroxyd. Pyridin wirkt also ein wenig „giftig“.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung ganz außerordentlich von der  $\text{H}^+$ -Konzentration abhängt, indem im alkalischen Milieu die Zersetzung stärker, im sauren Milieu dagegen schwächer ist als im neutralen Medium. Durch die  $\text{OH}^-$ -Ionen wird nämlich die Aktivität der im Ortho-hydroxyd-Molekül vorhandenen Wasserstoffe noch erhöht, während  $\text{H}^+$ -Ionen im entgegengesetzten Sinne wirken.

<sup>35)</sup> vergl. die Diskussion von R. Fricke, Kolloid-Ztschr. 69, 312 [1934]; 73, 300 [1935] und A. Krause, Kolloid-Ztschr. 72, 18 [1935]; 75, 288 [1936].

Die bei der Hydrolyse von Eisen(III)-salzen intensiver werdende  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung ist mit der Bildung von basischen Salzen zu erklären, deren Moleküle mit OH-Gruppen behaftet sind.

Außer den aktiven Stellen „erster Güte“, die mit den aktiven Wasserstoffen als identisch anzusehen sind und eine starke Zersetzung des Wasserstoffperoxyds hervorrufen, existieren offenbar noch Zentren „zweiter Güte“, die wahrscheinlich mit den kolloidchemischen Eigenschaften der untersuchten Eisen(III)-hydroxyde im Zusammenhang stehen.

### 362. F. Micheel und W. Kimpel: Über einige Derivate eines bicyclischen, aus zwei Pyrrolringen kondensierten Ringsystems (Pyrrolizin).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]

(Eingegangen am 21. Juli 1936.)

Eine kürzlich von G. Menschikoff<sup>1)</sup> veröffentlichte Mitteilung über ein neues heterocyclisches, aus 2 kondensierten Pyrrolidinringen aufgebautes Ringsystem I gibt Veranlassung, über die Synthese eines entsprechenden, aus 2 nicht hydrierten Pyrrolringen (II) aufgebautes System zu berichten, das die größtmögliche Anzahl von Doppelbindungen<sup>2)</sup> enthält. Derivate dieses, von uns<sup>3)</sup> als „Pyrrolizin“ bezeichneten Ringsystems, wurden als Ausgangsstoff für weitere Synthesen dargestellt und werden im folgenden kurz beschrieben. Ausgangsmaterial war die Dicarbonsäure III (4-Methyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol-2-vinyl- $\omega, \omega$ -dicarbonsäure), die nach H. Fischer und Neber<sup>4)</sup> aus 2-Formyl-4-methyl-3-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol durch Kondensation mit Malonsäure erhalten wurde. Die Säure III läßt sich ohne Schwierigkeiten 2-basisch titrieren. Wird diese Säure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so spaltet sie ein Mol.  $\text{CO}_2$  ab, und man erhält nach der Aufarbeitung (Gegenwart von Wasser) einen Stoff, für den die Struktur IV als weitgehend gesichert anzusehen ist. Substanz IV schmilzt bei 234—235°, reagiert neutral, enthält 2 aktive H-Atome und ist in allen untersuchten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin sehr schwer oder gar nicht löslich. Neben IV wäre der Bruttozusammensetzung wegen Formel V in Betracht zu ziehen. Gegen diese Formulierung spricht der neutrale Charakter des Stoffes (unlöslich in Kaliumcarbonat-Lösung). Die Annahme einer betainartigen Struktur, die diesen erklären könnte, ist jedoch angesichts der außerordentlich geringen Basizität des Pyrrolringes sehr unwahrscheinlich. Man müßte bei einer betainartigen Struktur auch erwarten, daß die Säure III sich ebenfalls betainartig, also als einbasische Säure erwiese, was nicht der Fall ist. Bemerkenswert an dem 5-Methyl-6-äthyl-4-carbäthoxy-pyrrolizinon-

<sup>1)</sup> B. 69, 1802 [1936]. Zusatz bei der Korrektur (Münster, Organ. Abteil. d. Chem. Inst.): Eine weitere Synthese eines Pyrrolizidin-Derivates wird noch von Clemo u. Metcalfe im Mai-Heft des Journ. Chem. Soc. London, S. 606, berichtet. Dieses Heft ist mir erst nach Absendung des Manuskripts in der hiesigen Universitätsbibliothek zugänglich gewesen; vergl. auch Clemo u. Ramage, Journ. chem. Soc. London 1931, 53.

<sup>2)</sup> Bei dreiwertigem Stickstoffatom.

<sup>3)</sup> Einzelheiten s. Dissertat. W. Kimpel, Göttingen 1936.

<sup>4)</sup> A. 496, 23 [1932].