

480. Alfons Krause: Katalytische H_2O_2 -Zersetzung und die „aktiven Stellen“ der Zwischenzustände, die bei der Entwässerung natürlicher und künstlicher Eisen(III)-hydroxyde auftreten. Die Krystallisation des α - Fe_2O_3 . Amorphe und krystallisierte Oxidhydrate und Oxyde (XXIX. Mitteil.¹⁾; mitbearbeitet von H. Krause.)

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

(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

Die Entwässerung von Eisen(III)-hydroxyden und -oxyhydraten führt bei genügend hoher Temperatur und genügend langer Erhitzung stets zu dem rhomboedrisch-hexagonalen α - Fe_2O_3 ²⁾. Während solche hocheerhitzten Oxyde meist inaktiv oder wenig aktiv sind, kann man im Verlauf der Entwässerung vielfach aktive Zwischenzustände fassen, die mit der Bildung vorübergehend auftretender Dehydratationsprodukte oder aktiver Oxyde zusammenhängen. Die aktiven Zustände sind mit dem Studium der Reaktionen im festen Zustand aufs engste verknüpft, deren eingehende Bearbeitung gerade in den letzten Jahren wertvolle Ergebnisse geliefert hat³⁾. In diesem Zusammenhang sind auch die verschiedenen Formen der Aktivität erkannt und näher diskutiert worden⁴⁾. Was den Verlauf der Reaktion: Eisen(III)-hydroxyd $\rightarrow \alpha$ - $Fe_2O_3 + H_2O$ anbetrifft, so ergibt sich bei der Durchsicht der Literatur⁵⁾, daß bisher noch keine Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften der betr. Reaktionsprodukte mit Erfolg ausgeführt worden sind. Diese Lücke sollte in der vorliegenden Arbeit durch Messungen der H_2O_2 -Zersetzung ausgefüllt werden.

Versuchsmaterial und Ausführung der Versuche.

Es wurden die Stammprodukte und Entwässerungsprodukte folgender Versuchsreihen näher untersucht:

- 1) Künstlicher Goethit α - $Fe_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow \alpha$ - $Fe_2O_3 + H_2O$.
- 2) Natürlicher Goethit (Nadeleisenerz)⁶⁾ $\rightarrow \alpha$ - $Fe_2O_3 + H_2O$.
- 3) Künstliches Orthoferrihydroxyd $\rightarrow \alpha$ - $Fe_2O_3 + H_2O$.

¹⁾ XXVIII. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 352 [1936].

²⁾ s. die betr. Literatur in „Active Iron II“, L. A. Welo u. O. Baudisch, Chem. Reviews **15**, 50 [1934] u. Tafel auf S. 51.

³⁾ vergl. G. F. Hüttig, Ztschr. Elektrochem. **41**, 527 [1935] sowie frühere Mitteil.; W. Jander u. K. F. Weitendorf, Ztschr. Elektrochem. **41**, 435 [1935] und frühere Arbeiten; N. W. Taylor, Journ. Amer. ceram. Soc. **17**, 155 [1934]; K. Fischbeck u. K. Schnaidt, Ztschr. Elektrochem. **38**, 199 [1932] u. a. Arbeiten; J. Eckel, Ztschr. Elektrochem. **39**, 423 [1933]; J. A. Hedvall, Ztschr. Angew. Chem. **44**, 781 [1931] und frühere Arbeiten; G. Tammann, Ztschr. Angew. Chem. **39**, 869 [1926] u. a.

⁴⁾ W. Jander u. Mitarbeiter, l. c.; G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, l. c. u. Fußn. 3.

⁵⁾ G. F. Hüttig u. H. Garside, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **179**, 49 [1929]; G. F. Hüttig, Ztschr. Elektrochem., l. c.; G. F. Hüttig u. E. Strotzer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **226**, 97 [1936]; G. F. Hüttig u. K. Neumann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 213 [1936]; R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934]; R. Fricke u. L. Klenk, Ztschr. Elektrochem. **41**, 617 [1935]; W. H. Albrecht u. E. Wedekind, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **202**, 205 [1931]; G. Chaudron u. A. Girard, Compt. rend. Acad. Sciences **193**, 1418 [1931] u. andere Arbeiten; A. Krause, Ztschr. Elektrochem. **41**, 337 [1935].

⁶⁾ Die Bezeichnung „Nadeleisenerz“ gebrauchen wir nur für den natürlichen Goethit; vergl. A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1982 [1936].

Außer den durch Trockenerhitzen der lufttrocknen Oxydhydrate hergestellten Dehydrationsprodukten, wurden letztere auch noch auf nassem Wege, und zwar im Verlauf der Reaktion:

4) künstliches Orthoferrihydroxyd-Gel $\rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Gel} + \text{H}_2\text{O}$ bei höherer Temperatur im wäßrigen Milieu gewonnen.

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden untersuchten künstlichen Präparate diente das Orthoferrihydroxyd (Al), welches aus einer Lösung von 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser mit 15 ccm 25-proz. NH_3 -Lösung bei etwa 20° gefällt wurde⁷⁾. Das mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschene dunkelbraune Hydroxyd wurde entweder an der Luft getrocknet, gepulvert und in diesem Zustand durch Erhitzen entwässert oder auch als feuchtes Gel weiter verarbeitet.

Das feuchte Orthohydroxyd-Gel diente zur Herstellung von $\alpha\text{-Fe(III)-oxyden}$ auf nassem Wege, welche durch 20-stdg. Kochen in Wasser (Platingefäß) oder durch 2-stdg. oder kürzeres Erhitzen im Autoklaven bei 150° unter sonst ähnlichen Versuchsbedingungen erhalten wurden. Diese etwas wasserhaltigen $\alpha\text{-Oxyde}$ (1–2% H_2O) waren nach dem Lufttrocknen und Pulvern braunrot und zeichneten sich durch auffallende Schmierfähigkeit und verhältnismäßig große scheinbare Dichte aus. Sie zeigten scharf die Interferenzen des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, waren aber zum Unterschied von den gegliihten $\alpha\text{-Oxyden}$ in kochender 1.4-n. H_2SO_4 verhältnismäßig leicht löslich.

Ferner wurde aus dem Hydrogel des Orthohydroxyds der gelbe Goethit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_n nach Böhm⁸⁾ unter den von Krause und Torno⁹⁾ angegebenen Vorsichtsmaßregeln hergestellt.

Der luftgetrocknete, gut gepulverte Goethit wurde, ähnlich wie das lufttrockne Orthohydroxyd, durch Erhitzen bei verschiedenen, immer höheren Temperaturen unter öfterem Umrühren schrittweise entwässert. Zu diesem Zweck wurden stets Portionen von etwa 1.5 g im Porzellantiegel auf dem Sandbade oder im elektrischen Ofen erhitzt, indem etwa innerhalb von 30 Min. die gewünschte Temperatur erzielt und eine bestimmte Zeit (meist 1 Stde.) konstant gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurden je 0.2 g für Löslichkeitsbestimmungen in 32.5-proz. HNO_3 bzw. in kochender 1.4-n. H_2SO_4 abgewogen. Zur Prüfung der katalytischen Wasserstoffperoxyd-Zersetzung, deren Geschwindigkeit manganometrisch gemessen wurde, waren 0.4 g für jede Probe erforderlich. In den Kopfnoten der nachstehend angegebenen Tabellen ist die Versuchsführung durch einige Stichworte derart gekennzeichnet, daß eine rasche Orientierung möglich ist. Sollten weitere Angaben erwünscht sein, so vergleiche man den entspr. Abschnitt der XXVII. Mitteilung¹⁰⁾. Die Reproduzierbarkeit der Versuche war durchaus zufriedenstellend.

Katalytische H_2O_2 -Zersetzung durch Orthoferrihydroxyd und seine Entwässerungsprodukte.

Lufttrocknes, im Achatmörser gut gepulvertes Orthohydroxyd zersetzt 0.2-n. H_2O_2 verhältnismäßig sehr stark¹¹⁾. Beim Erhitzen und fortschreitender Entwässerung sinken die Katalysatorfähigkeiten allmählich, um beim ge-

⁷⁾ Literatur vergl. Fußn. 6. Das sehr wasserhaltige und voluminöse Orthohydroxyd-Gel schrumpft beim Trocknen an der Luft außerordentlich zusammen, es springt und bildet harte, am Glase nicht haftende schwarze Brocken, welche nach dem Pulvern ein braunes Pulver geben. Dasselbe ist röntgenographisch amorph, trotzdem es eine große scheinbare Dichte hat, welche bedeutend größer ist, als die der künstl. kristallinen gelben Eisen(III)-metahydroxyde. In 32.5-proz. HNO_3 ist es aber im Gegensatz zu diesen leicht löslich, was auf kleine Primärteilchen hindeutet; vergl. weiter darüber A. Krause, H. Lakosciukówna u. J. Cichowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **208**, 282 [1932] u. Fußn. 18. Die kleinen Primärteilchen bilden offenbar große Polyone. ⁸⁾ J. Böhm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **149**, 212 [1925].

⁹⁾ A. Krause u. H. Torno, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 98 [1933].

¹⁰⁾ vergl. A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

¹¹⁾ vergl. Fußn. 10.

glühten Oxyd völlig zu verschwinden (Tab. 1, Nr. 1—7). Eine Erklärung hierfür ist leicht zu geben: Die mit OH-Gruppen behafteten Orthohydroxyd-Moleküle verlieren durch den Dehydrationsvorgang ihre aktiven Wasserstoffe, die für die H_2O_2 -Zersetzung verantwortlich sind¹²⁾. Bezeichnend ist aber die Langsamkeit, mit welcher der erwähnte Desaktivierungsprozeß einsetzt. Die betr. Präparate zeigen trotz ziemlich weitgehenden Wasserverlustes noch große katalytische Aktivität und erinnern in ihren sonstigen Eigenschaften viel mehr an das ursprüngliche Orthohydroxyd als an das Oxyd. So enthielt z. B. das 1 Stde. auf 290° erhitzte Produkt (bei einem H_2O -Gehalt von 6%) noch etwa 30% Orthohydroxyd als salpetersäurelöslichen Anteil. Bei 24 stdg. Einwirkungsdauer von 32.5-proz. HNO_3 (20°)

Tabelle 1¹³⁾.

H_2O_2 -Zersetzung durch Orthohydroxyd und seine Entwässerungsprodukte. 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} - $KMnO_4$.

Lufttrocknes Orthohydroxyd erhitzt.

Nr.	Erhitzungs-Temp./Dauer	Farbe (gepulvert)	Scheinbare Dichte	% H_2O (Diff.)	Löslichkeit				H_2O_2 -G.-Z. Diff. ($a_0 - 250'$)
					in 32.5-proz. HNO_3 (20°)		in koch. 1.4-n. H_2SO_4		
					% Fe_2O_3 unlöslich	% Fe_2O_3 löslich	% Fe_2O_3 unlöslich	% Fe_2O_3 löslich	
1	Nicht erhitzt	braun	1 (Bezugseinheit.)	ca.30	0	100	0	100	20.00— 2.05 = 17.95
2	150° (2 Stdn.)	braun	—	—	0	100	0	100	20.17— 2.47 = 17.70
3	200° (1 Stde.)	dunkelbraun	1.04	11.5	40.5	59.5	0	100	21.12— 2.78 = 18.34
4	290° (1 Stde.)	dunkelbraun	0.97	6.2	69.2	30.8	0	100	20.02— 5.41 = 14.61
5	800° (1 Stde.)	dunkel- braunviolett („pyridinfrei“)	1.35	0.7	100	0	78.5	21.5	20.03—19.83 = 0.20
6	800° (3 Stdn.)		1.4	0.3	100	0	79.9	21.2	} Wie Nr. 5 } bzw. 0.0
7	800° (3 Stdn.)		1.35	bis	100	0	95.0	5.0	
					0.2				

Orthohydroxyd-Gel unter Wasser erhitzt und luftgetrocknet

8	In koch. Wasser 20 Stdn.	rotbraun	1.04	1.6	99.2	0.8	16.6	83.4	20.20—20.08 = 0.12
9	150° Moment	dunkelbraun	—	24.1	25.2	74.8	0	100	20.20— 3.92 = 16.28
10	150° (2 Stdn.)	dunkelbraun	1.03	1.5	96.8	3.2	7.5	92.5	20.60—20.10 = 0.50
11	Nr. 10 lufttr. 800° (1 Stde.)	rotbraun, Stich violett	1.2	bis 0.3	100	0	70.5	29.5	20.20—20.02 = 0.18

Anm. zu Tab. 1. Präparat Nr. 9 in Tab. 1 katalysiert deshalb gut, weil es salpetersäurelösliche Orthohydroxyd-Beimengungen enthält.

¹²⁾ vergl. Fußn. 10.

¹³⁾ Bei der Gelegenheit sei ein in Tab. 2 der XXVIII. Mittel. (A. Krause, Z. Ernst, St. Gawrych u. W. Kocay, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 228, 355 [1936]) vorhandener Druckfehler berichtet, wo es wie hier „210 ccm H_2O_2 -Lösung“ und nicht „100 ccm“ heißen soll; vergl. dazu A. Krause u. D. Kaniowska, l. c., S. 1986, Tab. 3 (Orthohydroxyd (A 1)).

gehen sogar rund 75% in Lösung. Eigentliches α - Fe_2O_3 , das bekanntlich in diesem Lösungsmittel unlöslich ist, ist also wenig vorhanden. Die nach 24 Std. noch löslichen Bestandteile sind als Zwischenprodukte anzusehen, die als sogenannte Polyorthohydroxyd-Assoziat¹⁴⁾ auf dem Wege der Umwandlung des Orthohydroxyds $\rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 entstehen können, und deren röntgenoptische, in einem anderen Zusammenhang von St. Gawrych¹⁵⁾ vorgenommene Prüfung nur schwache und wenige Interferenzen des α - Fe_2O_3 ergab. In der Tat haben schon Fricke und Ackermann¹⁶⁾ beobachtet, daß ein auf 250° erhitztes Orthohydroxyd, das dabei bis zu 5% H_2O entwässert wurde, wider Erwarten ein noch recht undeutliches Röntgenbild des α - Fe_2O_3 zeigte. Sämtliche Beobachtungen lassen einwandfrei erkennen, daß die Entwässerung des Orthohydroxyds, das im lufttrocknen Zustand mehr als 3 Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3 enthalten kann (>30% H_2O), bis zu ziemlich hohen Temperaturen hinauf zunächst kontinuierlich erfolgt, und zwar offenbar solange, bis etwa 1 Mol. H_2O übrig bleibt. Schon Hüttig u. Garside¹⁷⁾ haben angenommen, daß 1 Mol. H_2O fester als das übrige Wasser gebunden ist, und A. Krause und K. Pilawski¹⁸⁾ sowie Ciókována¹⁹⁾ haben mit Hilfe der Silberferrit-Synthese²⁰⁾ bewiesen, daß dieses eine Mol. H_2O aus OH-Gruppen besteht²¹⁾, deren Wasserstoffe zum größten Teil aktiv sind²²⁾. Das übrige Wasser ist am Orthohydroxyd-Kettenmolekül loser gebunden²³⁾, und zwar in Form von H_2O -Molekülen, und daher der Silberbindung nicht zugänglich; im fertigen Silberferrit ist es als solches vorhanden²⁴⁾. Es ist demnach verständlich, daß ziemlich weitgehend entwässerte Orthohydroxyd-Präparate OH-Gruppen enthalten können und dementsprechend noch recht aktiv sind. Erstaunlich ist aber dennoch, daß vorerst die Orthohydroxyd-Moleküle in der Hauptsache als solche entwässern und wenig Neigung zu einer Ver-

¹⁴⁾ A. Krause u. H. Torno, l. c.

¹⁵⁾ Bisher noch nicht veröffentlicht. Wir benutzten eine Röntgenapparatur von Siemens mit Fe-K α -Strahlung bei 45 KV, 8 mAmp. und 10—20 Min. Belichtungsdauer.

¹⁶⁾ l. c.

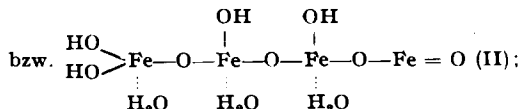
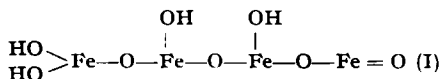
¹⁷⁾ G. F. Hüttig u. H. Garside, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **179**, 49 [1929].

¹⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **197**, 301 [1931].

¹⁹⁾ A. Krause u. M. Ciókována, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 20 [1932].

²⁰⁾ vergl. die Diskussion von A. Krause, Kolloid-Ztschr. **75**, 288 [1936].

²¹⁾ Die kleinen Primärteilchen des röntgenographisch amorphen Orthohydroxyds bestehen aus Kettenmolekülen, welche folgende Struktur haben:



vgl. Fußn. 17. Die von O. Erbacher (Ztschr. physikal. Chem. (B) **33**, 47 [1936]) neuerdings im Orthohydroxyd-Gel angenommene Verbindungsformel FeOOH würde empirisch unserer Formel (I) entsprechen. Die Annahme des genannten Verfassers, daß die FeOOH -Moleküle Goethit-Moleküle seien, beruht auf einem Irrtum.

²²⁾ vergl. Fußn. 10.

²³⁾ vergl. Formel (II) unter Fußn. 21.

²⁴⁾ Das Silberferrit aus Orthohydroxyd ist immer sehr wasserreich (lufttrocken bis 10% H_2O); während andere Silberferrite bedeutend weniger Wasser enthalten (2—3% H_2O).

einigung zeigen, wodurch nämlich die Oxydbildung — infolge polymolekularer Entwässerung — sehr begünstigt würde. Schuld daran ist einmal der Umstand, daß die erwähnten Wasserstoffe große Aktivität²⁵⁾ besitzen und ferner die Tatsache, daß in dem festen Medium die Bewegungsfreiheit der einzelnen Eisen(III)-hydroxyd-Moleküle wesentlich gehemmt ist. Selbstverständlich muß beim Erhitzen die Bildung von Oxydmolekülen (Keimen) letzten Endes doch stattfinden; sie erfolgt jedoch so spät, d. h. bei so hohen Temperaturen, wo die Wachstumsgeschwindigkeit des α - Fe_2O_3 bereits groß ist. Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist hier jedenfalls klein, worauf schon kurz A. Krause²⁶⁾ und später Fricke und Ackermann²⁷⁾ aufmerksam gemacht haben. Da ferner das lufttrockne Orthohydroxyd sehr dicht ist, so ist auch die Möglichkeit einer raschen Rekrystallisation vorhanden, und demgemäß entsteht besonders grob kristallines²⁸⁾ und auch nicht aktives α -Oxyd von dunkelbrauner, violettstichiger Farbe, das unter den in dieser Mitteilung untersuchten Eisen(III)-oxyden den idealen Eigenschaften eines α - Fe_2O_3 -Krystallits insofern am nächsten kommt, als es in kochender 1.4-n. H_2SO_4 am schwersten löslich ist²⁹⁾ und auch die größte scheinbare Dichte hat, d. h. aus verhältnismäßig größten Primär- und größten Sekundärteilchen besteht. Die Krystallisation des „unterkühlten“ amorphen Orthohydroxyds bzw. des aus ihm entstandenen amorphen Oxyds kann bei schnellem und starkem Erhitzen so geschwind einsetzen, daß dabei plötzliche und starke Wärme-Entwicklung (Rekaleszenz)³⁰⁾ eintritt, welche in diesem Zusammenhang vielleicht als eine Art Schmelzwärme zu deuten ist, die bei der „Entglasung“ der amorphen Substanz frei wird³¹⁾.

Ganz anders lagen die Verhältnisse bei der Entwässerung des Orthohydroxyd-Gels im wäßrigen Milieu. Die auf diesem Wege hergestellten α -Oxyde zersetzten wider Erwarten eine H_2O_2 -Lösung schwach, obwohl sie gut löslich waren und eine kleinere scheinbare Dichte hatten (Tab. 1, Nr. 8 u. 10). Der Zerteilungsgrad und die Lösungsaktivität einerseits sowie katalytische Wirksamkeit andererseits stehen demnach in keinem direkten oder nur in losem Zusammenhang, worauf wir übrigens schon früher, gelegentlich anderer Untersuchungen hingewiesen haben³²⁾. Was die gute Löslichkeit der genannten Oxyde anbetrifft, so hängt sie mit der Kleinheit ihrer kristallinen Monone zusammen, welche naturgemäß bei großer Keimbildungsgeschwindigkeit entstanden sein müssen. Da im feuchten Gel die Beweglichkeit der Moleküle bedeutend größer ist als im festen lufttrocknen Orthohydroxyd, so können auch chemische Reaktionen und überhaupt chemische Verände-

²⁵⁾ Nach Versuchen von A. Lewandowski im hiesigen Institut ist die Aktivität der im Orthohydroxyd vorhandenen Wasserstoffe so groß, daß die Silberferrit-Bildung aus den Komponenten sogar im wäßrigen Milieu möglich ist. Näheres darüber werden wir in Kürze veröffentlichen.

²⁶⁾ A. Krause, Ztschr. Elektrochem., 1. c.

²⁷⁾ R. Fricke u. P. Ackermann, 1. c.

²⁸⁾ Es handelt sich auch hier um submikroskopische Kryställchen, deren Größe aber verhältnismäßig bedeutend ist. Nach L. Wöhler hängt die „Korngröße“ mit der Farbe des α - Fe_2O_3 zusammen, was auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte.

²⁹⁾ Merkwürdigerweise war das gegläute α -Oxyd etwas besser löslich, d. h. weniger grob kristallin, wenn das verwendete Orthohydroxyd mit schwach pyridinhaltigem Ammoniak (Merck, p. a.) gefällt wurde.

³⁰⁾ J. Böhm, 1. c.

³¹⁾ vergl. auch H. Freundlich, Kapillarchemie I, 473 [1930].

³²⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, 1. c.

rungen sich rascher abwickeln, so daß die Bildung von Oxydkeimen schneller erfolgt und demnach feinteiligere Krystallisationsprodukte erhalten werden, umso mehr als die Krystallisationsbedingungen in dem voluminösen Gel verhältnismäßig schlecht sind.

Katalytische H_2O_2 -Zersetzung durch Goethit und seine Entwässerungsprodukte.

Der künstliche lufttrockne Goethit zersetzt auch innerhalb einer längeren Versuchsdauer (250 Min.) 0.2-n. H_2O_2 nicht. Dagegen zeigen seine oxydischen Entwässerungsprodukte ziemlich bedeutende katalytische Wirksamkeit, und zwar verläuft die H_2O_2 -Zersetzung gemäß einer Reaktion erster Ordnung, wie aus den in Tab. 2 angegebenen Beispielen hervorgeht. Die Geschwindigkeitskonstanten bei 20° (Zeit in Min.) sind unter den angegebenen Versuchsbedingungen von der Größenordnung 10^{-4} , also wesentlich kleiner als die für die amorphen Orthoferrihydroxyde seinerzeit ermittelten K-Werte, deren Größenordnung 10^{-2} betrug³²⁾.

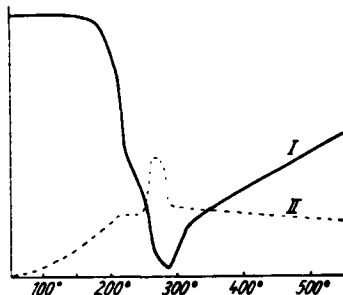
Tabelle 2.

H_2O_2 -Zersetzung durch aktive Oxyde, die bei der Entwässerung des Goethits entstehen. 0.4 g Substanz + 210 ccm H_2O_2 -Lösung (etwa 0.3%); t = 20°. 10 ccm H_2O_2 -Lösung = a_0 ccm $n/10$ - $KMnO_4$. I, II, III akt. Oxyde aus künstl. Goethit; IV aus künstl. Goethit („pyridinfrei“); V aus natürlichem Goethit (Michigan U. S. A.).

Erhitzungs-temp. (1 Stde.)	250° (I)		260° (II)		280° (III)		260° (IV)		300° (V)	
$a_0 \rightarrow$	20.48	k. 10^4	19.83	k. 10^4	19.68	k. 10^4	20.16	k. 10^4	20.21	k. 10^4
50'	20.09	3.8	19.16	6.9	19.02	6.8	19.35	8.2	20.05	1.6
100'	19.76	3.6	18.50	6.9	18.49	6.2	18.60	8.1	19.78	2.15
150'	19.38	3.7	17.87	6.9	17.89	6.4	17.85	8.1	19.57	2.15
200'	18.99	3.8	17.02	7.6	17.27	6.5	16.99	8.55	19.35	2.2
250'	18.69	3.7	16.36	7.7	16.58	6.85	16.13	8.9	19.01	2.45
H_2O_2 -G.-Z. Diff. (a_0 -250')	1.79		3.47		3.10		4.03		1.20	

Die katalytische Aktivität einer ganzen Entwässerungsreihe: Goethit $\rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 ist in Tab. 3 und Fig. 1 zusammengestellt, wobei aus raumtechnischen Gründen nur der Anfangswert und der nach 250 Min. ermittelte Wert der in 5 Proben manganometrisch ermittelten H_2O_2 -Zersetzung angegeben ist.

Merkwürdigerweise gab sich auch hier der schwach hemmende Einfluß des Pyridins zu erkennen³³⁾, indem nämlich die oxydischen Abkömmlinge derjenigen Goethit-Präparate, welche aus dem mit pyridinhaltigem Ammoniak³⁴⁾ gefällt



Goethit u. seine Entwässerungsprodukte
I ————— % Fe_2O_3 unlöslich
II - - - - - H_2O_2 -Zersetzung

Fig. 1.

³³⁾ vergl. Fußn. 32.

³⁴⁾ Gewisse Ammoniak-Lösungen „Zur Analyse“ von Merck sind etwas pyridinhaltig.

Orthohydroxyd hergestellt wurden, etwas schlechter katalysierten (Tab. 3, Nr. 1—14).

Im Verlauf der Entwässerung der Goethit-Präparate nimmt die katalytische Aktivität mit steigender Temperatur zu, erreicht einen Höchstwert für das auf 260° erhitzte Oxyd, um bei weiterem Erhitzen der Präparate wieder abzunehmen, ohne jedoch auf Null zu sinken. Selbst das auf 800° erhitzte braunrote α - Fe_2O_3 hat noch deutliche katalysatorische Fähigkeiten, und darin liegt auch der besondere Vorzug dieses Oxyds, das sich in dieser

Tabelle 3⁹⁵⁾.

H_2O_2 -Zersetzung durch Goethit und seine Entwässerungsprodukte. 0.4 g Substanz + 210 ccm H_2O_2 -Lsg. (etwa 0.3%); $t = 20^\circ$. 10 ccm $H_2O_2 = a_0$ ccm n_{10} -KMnO₄.

Künstlicher Goethit aus Orthohydroxyd, gefällt mit pyridinhaltigem Ammoniak							
Nr.	Erhitzungs-Temp./Dauer	Farbe (gepulvert)	Scheinbare Dichte	% H_2O (Diff.)	Löslichkeit in koch. 1.4-n. H_2SO_4		H_2O_2 -G.-Z. Diff. (a_0 -250')
					% Fe_2O_3 unlösl.	% Fe_2O_3 lösl.	
1	nicht erhitzt	hellgelb	0.50	11.2	77.0	23.0	19.75—19.75=0.00
2	150° (1 Stde.)	hellgelb	—	11.1	76.2	23.8	20.15—19.42=0.73
3	180° (1 Stde.)	gelb	0.50	11.3	75.2	24.8	20.06—18.74=1.32
4	200° (1 Stde.)	leichtgerötet	0.45	10.4	65.8	34.2	19.97—18.53=1.44
5	210° (1 Stde.)	deutl. gerötet	—	9.0	58.2	41.8	19.92—18.07=1.85
6	220° (1 Stde.)	braunrot	—	8.5	38.7	61.3	19.88—18.00=1.88
7	250° (1 Stde.)	braunrot	—	7.5	24.0	76.0	20.48—18.69=1.79
8	260° (1 Stde.)	braunrot	0.44	6.5	9.5	90.5	19.83—16.36=3.47
9	260° (3 Stdn.)	braunrot	—	3.6	11.5	88.5	19.82—17.24=2.58
10	280° (1 Stde.)	braunrot	—	5.4	2.5	97.5	19.68—16.58=3.10
11	290° (1 Stde.)	braunrot	—	3.8	2.1	97.9	20.14—18.18=1.96
12	310° (1 Stde.)	braunrot	—	3.5	11.0	89.0	20.53—18.38=2.15
13	800° (1 Stde.)	rotbraun	0.55	0.6	48.5	51.5	19.99—18.68=1.31
14	800° (3 Stdn.)	rotbraun	0.70	bis 0.5	50.3	49.7	20.16—19.35=0.81
Künstlicher Goethit aus Orthohydroxyd, gefällt mit pyridinfreiem Ammoniak							
15	nicht erhitzt	} wie oben	0.75	bis 0.5	50.7	49.3	19.85—19.85=0.00
16	100° (1 Stde.)						20.38—19.99=0.39
17	180° (1 Stde.)						20.05—18.60=1.45
18	260° (1 Stde.)						20.16—16.13=4.03
19	800° (1 Stde.)						20.43—18.98=1.45
20	800° (3 Stdn.)	20.32—18.99=1.33					
Natürlicher Goethit (Nadeleisenerz) aus Michigan U. S. A.							
21	nicht erhitzt	schmutziggelb	1.2	11.0	96.5	3.5	20.16—20.08=0.08
22	300° (1 Stde.)	rotbraun	1.2	6.5	25.5	74.5	20.21—19.01=1.20
23	800° (1 Stde.)	rotbraun, violettstichig	1.1	1.4	83.0	17.0	20.20—20.05=0.15

⁹⁵⁾ Sämtliche in Tab. 3 aufgezählten Produkte sind in 32.5-proz. HNO_3 bei 20° unlöslich.

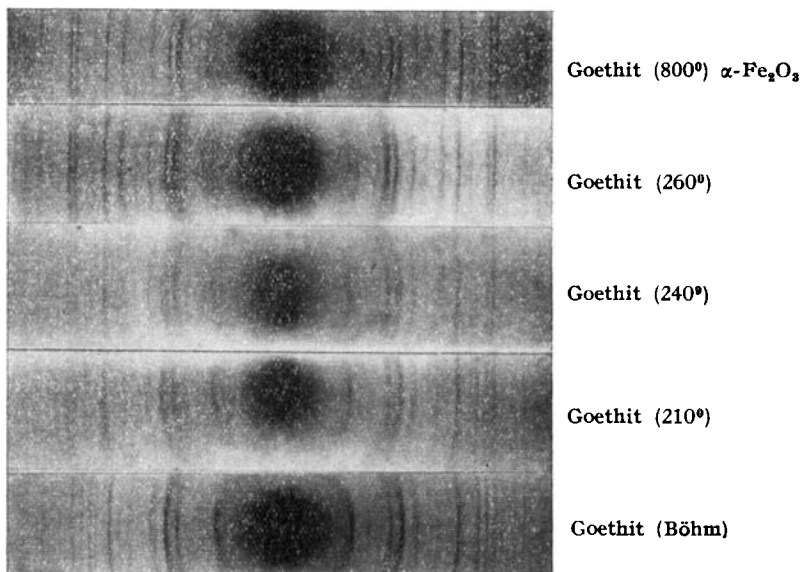


Fig. 2.

Beziehung von dem im vorigen Kapitel beschriebenen, durch Glühen des Orthohydroxyds gewonnenen unterscheidet. Die beiden α -Oxyde zeigen ferner noch beträchtliche Unterschiede in der Dichte und Löslichkeit, und zwar ist das aus dem geglühten Goethit hergestellte Oxyd weniger dicht und bedeutend leichter löslich in kochender 1.4-n. H₂SO₄; es ist also feinteiliger³⁶⁾. Noch leichter löslich sind die niedrig erhitzten Oxyde dieser Versuchsreihe, so daß also Löslichkeit (Größe der Primärteilchen) und Katalysatorfähigkeiten hier scheinbar Hand in Hand gehen (Fig. 1). In groben Zügen mag diese Übereinstimmung gelten; eine allgemein gültige Bedeutung kommt ihr jedoch nicht zu. Man sieht das z. B. daran, daß der auf 150° erhitzte Goethit schon deutlich katalysiert, obwohl er noch unzersetzt, d. h. noch nicht oxydhaltig und demgemäß auch schwer löslich ist (Tab. 3, Nr. 2 u. Fig. 1). Erst wenn aus dem Goethit bei weiterer Temperaturerhöhung Oxyd entsteht, erfolgt eine sprunghafte Löslichkeitszunahme³⁷⁾, welche mit der Entwässerung und Zertrümmerung des Goethit-Moleküls bzw. des Goethitgitters zusammenhängt. Dadurch entstehen zwangsläufig freie Oxydmoleküle als Keime der neuen α -Oxyd-Phase, und zwar mit steigender Temperatur — entsprechend dem fortschreitenden Goethit-Zerfall — in immer größerer Anzahl, indem sie anfangs in nicht geordnetem Zustand vorliegen und erst später sich zum α -Fe₂O₃-Gitter ordnen. Infolge großer Häufungsgeschwindigkeit der Keime sind die entstehenden Oxyde so feinteilig, daß sogar das bei 800° geglühte α -Fe₂O₃ diese Eigenschaft noch besitzt³⁸⁾. Offenbar hat

³⁶⁾ vergl. A. Krause, Ztschr. Elektrochem., 1. c.; desgl. B. Radzimska, Diplomarbeit 1932.

³⁷⁾ vergl. A. Krause, Ztschr. Elektrochem., 1. c.

³⁸⁾ s. Fußn. 37, sowie die gute Löslichkeit und kleine scheinbare Dichte dieser Oxyde in Tab. 3.

das seinen Grund auch darin, daß das Krystallwachstum des α -Oxyds infolge großer Räumigkeit des Ausgangsproduktes verzögert ist, da die Krystallisation unter diesen Umständen nur in kleineren Bezirken vor sich gehen kann, und ferner die Möglichkeit einer schnellen Rekrystallisation ziemlich gering ist. Der röntgenographische Befund spricht jedenfalls zugunsten dieser Auffassung (Fig. 2). Die bei 210—240° erhitzten Goethit-Präparate sind auf Grund ihres Wassergehalts, ihrer Löslichkeit, Farbe usw. sicher oxydhaltig, obwohl ihr Röntgenogramm nur die Linien des Goethits zeigt. Letztere sind etwas verbreitert und auch in geringerer Anzahl vorhanden, was auf eine Abnahme der Größe der ursprünglichen Goethit-Kryställchen schließen läßt. Die Oxyd Beimengungen dieser Präparate sind offenbar so feinteilig, daß sie röntgenometrisch nicht erfaßt werden können³⁹⁾. Es ist erstaunlich, daß das Debye-Scherrer-Diagramm des auf 240° erhitzten Präparats bis auf einige wenige Oxydlinien ähnlich ist wie zuvor. Erst bei 260° tritt fast plötzlich an Stelle des Goethit-Gitters das α - Fe_2O_3 -Gitter. Mit zunehmender Temperatur (300°, 3 Stdn.) nimmt die Schärfe der Oxydlinien naturgemäß noch zu; das Röntgenbild ist jetzt so deutlich wie das des auf 800° erhitzten Oxyds⁴⁰⁾. Wir möchten bei der Gelegenheit hervorheben, daß dieses Oxyd trotz seiner feineren Zerteilung von dem gröber krystallinen α - Fe_2O_3 (aus Orthohydroxyd) röntgenographisch nicht unterschieden werden kann⁴¹⁾.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Entwässerung des natürlichen Goethits (Nadeleisenerz). Er ist bedeutend dichter als der künstliche Goethit, und damit sind auch die Bedingungen für die Krystallisation des α - Fe_2O_3 von vornherein viel günstiger. Sonst aber ist der Entwässerungsvorgang in vieler Beziehung dem des künstlichen Goethits ähnlich. Er verläuft diskontinuierlich, und die betr. Oxyd-Zwischenmodifikationen zeigen katalytische Aktivität. Man wird daher — abgesehen von Unterschieden quantitativer Natur — diese Eigentümlichkeiten unter ähnlichen Gesichtspunkten erklären müssen, insbesondere auch was die „aktiven Stellen“ anbetrifft, die für die katalytische H_2O_2 -Zersetzung verantwortlich zu machen sind.

Um aktive Wasserstoffe kann es sich hier nicht handeln, da der Goethit in seinem Molekül überhaupt keine enthält⁴²⁾; ferner müßte solchenfalls die katalytische Wirksamkeit beim Entwässern des Goethits abnehmen, während in Wirklichkeit gerade das Umgekehrte der Fall ist. Die Deutung der „aktiven Stellen“ stützt sich vielmehr auf strukturchemische Eigentümlichkeiten, die in besonders sinnfälliger Weise bei der Zertrümmerung des Goethit-Moleküls bzw. -Gitters in Erscheinung treten. In dem aus großen Molekülen aufgebauten Goethit-Gitter sind aus Sechsecken bestehende Ebenen zu erkennen⁴³⁾, die so übereinander geschichtet sind, daß sich dabei die not-

³⁹⁾ Möglicherweise treten anfangs hier und da nur „Oxydstellen“ im Goethit-Gitter auf. Vielleicht hat das entstehende Oxyd zunächst eine Goethit-Pseudostruktur; vergl. G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, l. c. Außerdem ist bei der Auswertung der Röntgenogramme stets große Vorsicht geboten. Sogar gut krystallisiertes, geglühtes α - Fe_2O_3 läßt sich röntgenographisch nicht nachweisen, wenn sein Anteil in einem Goethit-Oxyd-Gemisch etwa 5% nicht überschreitet. Aufnahmen und Versuche von St. Gawrych u. Z. Ernst im hiesigen Institut.

⁴⁰⁾ vergl. A. Nowakowski u. St. Gawrych, Roczniki Chem. 14, 515 [1934].

⁴¹⁾ vergl. Fußn. 40 u. A. Krause, Ztschr. Elektrochem., l. c.

⁴²⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

⁴³⁾ Nach A. Krause u. St. Gawrych, noch nicht veröffentlicht.

wendige hexagonal dichteste Kugelpackung der O-Atome ergibt. Fig. 3 (a) zeigt im Fragment das ungefähre Bild einer solchen aus Sechsecken zusammengesetzten Ebene, wobei natürlich die O- und Fe-Atome nicht in der gleichen Ebene zu liegen brauchen. In jedem Sechseck befindet sich ein H₂O-Molekül, wie man sieht, in stark komplexer Bindung. Insgesamt kommen dabei auf 1 n Moleküle Fe₂O₃ 1 n Moleküle H₂O; die Bruttoformel des Goethits ist in der Tat die eines polymeren Einhydrats (Fe₂O₃·H₂O)_n. Beim Erhitzen des lufttrocknen Goethits sprengen die austretenden H₂O-Moleküle das Netzwerk auseinander; einige Fe- und O-Atome kommen dabei vorübergehend in größere Entfernung, so daß ihre äußeren Elektronenschalen eine andere Gestalt annehmen wie zuvor. Modellmäßig läßt sich das durch freie Valenzen veranschaulichen (Fig. 3 (b)), durch welche die Reaktion der H₂O₂-Zersetzung ausgelöst werden kann. An dem mit dem Δ bezeichneten Fe-Atom

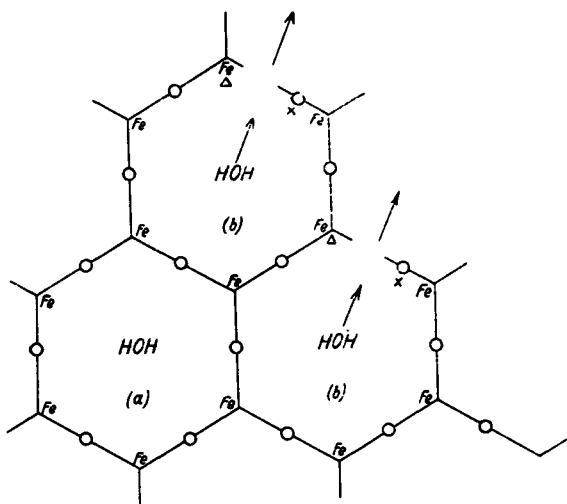
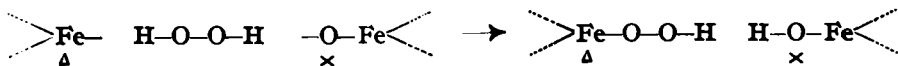


Fig. 3.

und dem mit einem × markierten O-Atom ist etwa folgende Umsetzung möglich:



Nach dem Zerfall der Eisen(III)-peroxyd-Verbindung kann der Vorgang von neuem beginnen, und zwar in der bereits früher besprochenen Weise⁴⁴⁾.

Der vergrößerte Abstand der Fe- und O-Atome, wie er schematisch in Fig. 3 veranschaulicht ist, kann sich natürlich schon geltend machen, bevor es zu einer Zertrümmerung des Goethit-Gitters kommt. Damit läßt sich die Tatsache zwanglos erklären, daß der auf 150⁰ erhitzte, noch unzersetzte Goethit bereits katalytisch wirksam ist, indem diese Temperatur offenbar genügt, um die Sechsecke zu weiten. Dabei handelt es sich in der

⁴⁴⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

Regel um so subtile Veränderungen, daß man sie röntgenoskopisch nicht erfassen kann⁴⁵⁾.

Auf ähnlichen Ursachen dürfte auch die erneute „Aktivierung“ des bei hohen Temperaturen geglühten α -Fe₂O₃ beruhen, welche O. Hahn und V. Senftner⁴⁶⁾ und ferner Hüttig und Mitarbeiter⁴⁷⁾, allerdings auf Grund anderer Messungen beobachtet haben. Geringe Wassermengen, welche bei der Krystallisation und Gitterbildung des aus Hydroxyden entstandenen α -Fe₂O₃ offenbar zurückbleiben können, lassen sich wohl bei hohen Temperaturen austreiben, was jedoch ähnliche Veränderungen erfordert, wie sie modellmäßig in Fig. 3 (a u. b) wiedergegeben sind⁴⁸⁾, mit dem Unterschied nur, daß hierbei keine Gitterneubildung nötig ist und auch nicht stattfindet.

Es ist wohl sicher, daß das Auftreten von aktiven Stellen im allgemeinen ein ziemlich individuelles ist und, wie bereits besprochen, keine allgemein gültige Abhängigkeit vom Zerteilungsgrad und vom Gitterzustand⁴⁹⁾ des Eisen(III)-oxyds zeigt. Andererseits sind wir uns darüber klar, daß die Wahrscheinlichkeit existenzfähiger aktiver Stellen im feinzerteilten Substrat größer ist als in der grobkristallinen Substanz.

Zusammenfassung.

Die bei der thermischen Zersetzung von Eisen(III)-hydroxyden auftretenden aktiven Zustände bzw. aktiven Oxyde zeigen katalytische Aktivität und sind befähigt, eine H₂O₂-Lösung zu zersetzen.

Die Entwässerungsprodukte des röntgenographisch amorphen, dunkelbraunen Orthoferrihydroxyds zersetzen 0.2-n. H₂O₂ bei 20° zwar schwächer als das Orthohydroxyd selbst, jedoch immer noch verhältnismäßig stark. Erst das bei 800° geglühte α -Fe₂O₃ ist praktisch inaktiv. Die Entwässerung des Orthohydroxyds, welches lufttrocken mehr als 3 Mol. H₂O auf 1 Mol. Fe₂O₃ enthält, geht zunächst kontinuierlich vor sich, indem vorerst das in Form von H₂O-Molekülen gebundene Wasser (etwa 2 Mol.) abgegeben wird; die betr. Entwässerungsprodukte (Polyorthohydroxyd-Assoziate) sind in Säuren verhältnismäßig gut löslich und zeigen nur schwache Interferenzen des α -Fe₂O₃. Zuletzt erfolgt die Abgabe des in Form von OH-Gruppen gebundenen, letzten Mol. Wasser, so daß also recht spät die aktiven Wasserstoffe verschwinden und auch die entwässerten Oxydmoleküle (Keime) erst bei hoher Temperatur entstehen, wo bereits die Wachstumsgeschwindigkeit des α -Fe₂O₃ groß ist. Demgemäß entsteht, indem das dichte und „unterkühlte“ Orthohydroxyd bzw. amorphe Oxyd (evtl. unter Verglimmen) „entglast“, grobkristallines, rekristallisiertes α -Fe₂O₃ von violettstichiger Farbe, welches sehr dicht und auch in Säuren sehr schwer löslich ist (große Polyone und große Monone).

Die aus dem feuchten Orthohydroxyd-Gel durch Erhitzen unter Wasser gewonnenen α -Oxyde katalysieren, falls sie von Orthohydroxyd-Beimengungen frei sind, eine H₂O₂-Lösung sehr schwach, obwohl sie in kochender 1.4-n. H₂SO₄ leicht löslich sind und eine geringere scheinbare Dichte haben.

Der lufttrockne künstliche Goethit zersetzt auch innerhalb einer längeren Versuchsdauer eine 0.2-n. H₂O₂-Lösung (20°) nicht; da er in seiner Eigenschaft als Hydrat (α -Fe₂O₃, H₂O)_n keine aktiven Wasserstoffe hat. Beim leichten Erhitzen (auf 150°) wird er aber, ohne daß Zersetzung erfolgt, katalytisch wirksam. Noch wirksamer sind die durch Entwässerung entstehenden Oxyde, welche unter den angegebenen Versuchsbedingungen die H₂O₂-Lösung gemäß einer Reaktion erster Ordnung zersetzen. Der

⁴⁵⁾ vergl. W. Frankenburger, Kolloid-Ztschr. **69**, 324 [1934].

⁴⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) **170**, 196 [1934].

⁴⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. **41**, 527 [1935].

⁴⁸⁾ Im α -Fe₂O₃-Gitter befinden sich die O-Atome in einer ähnlichen Konfiguration wie im Goethit-Gitter.

⁴⁹⁾ vergl. den letzten Abschnitt der Zusammenfassung.

Entwässerungsvorgang Goethit $\rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erfolgt diskontinuierlich, indem infolge Zertrümmerung des Goethit-Moleküls bzw. Goethit-Gitters viele Oxydkeime zwangsläufig entstehen, die nach röntgenographischem Befund zunächst amorph zu sein scheinen. Die betr. Oxyde haben ähnlich wie der Goethit selbst eine kleine scheinbare Dichte, sind aber im Gegensatz zum Goethit in kochender 1.4-n. H_2SO_4 gut löslich. Sogar das bei 800° geglühte, rotbraune $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist infolge großer Keimbildungsgeschwindigkeit und auch infolge schlechter Rekristallisation noch ziemlich feinteilig und auch katalytisch wirksam, zeigt aber sonst das normale Röntgenogramm des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Zerteilungsgrad und katalytische Aktivität scheinen hier Hand in Hand zu gehen; eine allgemeine Gültigkeit kann jedoch diese Regel nicht beanspruchen.

Die Entwässerung des sehr dichten natürlichen Goethits (Nadeleisenerz) verläuft — abgesehen von Unterschieden quantitativer Natur — ähnlich wie oben, d. h. diskontinuierlich und mit katalytisch aktiven Oxyd-Zwischenmodifikationen. Bei 800° entsteht gut rekristallisiertes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Die katalytische Wirksamkeit der aktiven Zustände, welche bei der Entwässerung des Goethits durchlaufen werden, wird durch aktive Stellen hervorgerufen, die besonders bei der Zertrümmerung des Goethit-Gitters bzw. -Moleküls in Erscheinung treten und auf Vergrößerung der Abstände zwischen den Fe- und O-Atomen beruhen. Diese Veränderungen sind vielfach so subtil, daß man sie röntgenographisch nicht fassen kann. Nähere Einzelheiten darüber sind im Text zu finden.

481. Eduard Sucharda und Thadeus Mazonski: Über die Nebenprodukte der Skraupschen Chinolin-Synthese.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Lwow.]

(Eingegangen am 2. November 1936.)

Die Bildung kleiner Mengen des 6- und 8-Oxy-chinolins beim Erwärmen von Nitrobenzol mit Glycerin und Salzsäure läßt sich dadurch erklären¹⁾, daß die Nitro-Verbindung zu Phenylhydroxylamin reduziert wird, das sich zum *p*- und *o*-Amino-phenol umlagert und nun mit Acrolein die genannten Oxy-chinoline liefert. Ein derartiger Reaktionsverlauf ließ uns vermuten, daß die oben erwähnten Verbindungen auch bei der gewöhnlichen Skraupschen Chinolin-Synthese entstehen. Am Ende der Umsetzung, wenn die Schwefelsäure schon ziemlich verdünnt ist, könnte sogar ein Teil des gebildeten *p*-Amino-phenols unverändert bleiben.

Eine genaue Untersuchung der Flüssigkeiten, die nach dem Abdestillieren von Chinolin und Anilin zurückbleiben, hat unsere Vermutungen vollständig bestätigt. Auf 30 g des angewandten Nitrobenzols und 46 g des dargestellten Chinolins berechnet, haben wir in den zurückbleibenden Flüssigkeiten 3.4 g *p*-Amino-phenol, 5 g 6-Oxy-chinolin und etwa 0.5 g 8-Oxy-chinolin gefunden.

Eine Beobachtung über die Bildung von Oxy-Verbindungen als Nebenprodukte der Skraupschen Synthesen finden wir in der Arbeit von W. La Coste²⁾, der feststellte, daß beim Erwärmen von *m*-Nitranilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure neben Phenanthrolin auch kleine Mengen von Oxy-phenanthrolin entstehen. Diese Verbindung wurde später durch Konomu Matsumura³⁾ als wahrscheinlich mit 10-Oxy-*m*-phenanthrolin

1) T. Mazonski u. E. Sucharda, *Roczniki Chemji* **16**, 146 [1936].

2) B. **16**, 674 [1883].

3) C. **1930** II, 3411.