

**167. Alfons Krause: Über aktives und nicht-aktives zwei- und dreiwertiges Eisen in homogenen und heterogenen Systemen. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XLI. Mittell.<sup>1)</sup>); mitbearbeitet von Zofia Ałaszewska und Zdzisław Jankowski.**

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]  
(Eingegangen am 7. April 1938.)

Noch vor kurzem hatte man die Überzeugung, daß die anorganischen Fermentmodelle des Eisens nur als Ferroverbindungen wirksam wären, denen man allein die Rolle eines Sauerstoffüberträgers zuschrieb. Jedenfalls wurde angenommen, daß man von der zweiwertigen Stufe dieses Elements ausgehen müßte, um Oxydationsprozesse zu induzieren<sup>2)</sup>. Besonders aktiv erwiesen sich in dieser Hinsicht — außer einigen Komplexsalzen<sup>3)</sup> — die einfachen EisenII-Verbindungen, wie Ferrosalze und Ferrohydroxyd, durch welche der Luftsauerstoff sowie derjenige des Wasserstoffperoxyds dienstbar gemacht werden konnte. Im Laufe der Zeit wurde aber erkannt, daß auch das dreiwertige Eisen Oxydationsprozesse beschleunigen kann, ohne daß dabei seine Wertigkeitsstufe geändert wird<sup>4)</sup>. Besonders im heterogenen System war das Ferrieisen, und zwar in Form von amorphem Orthoferrihydroxyd als Red-Ox-Katalysator wirksam, indem durch seine Vermittlung beliebig große Mengen Ameisensäure mit  $H_2O_2$  bei  $20^\circ$  oxydiert und zu  $CO_2$  verbrannt wurden. Auch zweiwertiges Eisen ( $Fe^{II}$ ) kann, wie schon längst bekannt ist, diese Reaktion hervorrufen, jedoch ist seine Wirkungsdauer beschränkt und kommt mit dem Übergang von  $Fe^{II}$  in  $Fe^{III}$ -Ionen zum Abschluß<sup>5)</sup>. Dreiwertiges Eisen als  $Fe^{III}$ -Ionen scheint also in diesem Prozeß inaktiv zu sein. Aber auch zweiwertiges Eisen war, wie die weiteren Untersuchungen lehrten, unter Umständen ohne Wirkung, und zwar dann, wenn im heterogenen System gearbeitet wurde. Im Hinblick auf diese merkwürdigen Unterschiede, welche zunächst sogar den Anschein von Widersprüchen erweckten, waren eingehendere Untersuchungen notwendig, welche den Wirkungsbereich des zwei- und dreiwertigen Eisens erfassen sollten.

Wann ist dreiwertiges Eisen wirksam?

Es sind einige Fälle bekannt, daß dreiwertiges Eisen in Form von  $Fe^{III}$ -Ionen Oxydationsprozesse anscheinend beschleunigt. Seine Aktivität ist jedoch nur eine scheinbare, da infolge reduzierender Wirkung durch das Substrat Ferroeisen entsteht und dieses dann die Rolle des eigentlichen Reaktionsvermittlers übernimmt. Ein solcher Fall liegt unter anderen bei der katalysierten Oxydation der unterphosphorigen Säure mit Luftsauerstoff vor<sup>6)</sup>. An und für sich nämlich sind  $Fe^{III}$ -Ionen unwirksam, worüber wir folgende

<sup>1)</sup> XLI. Mittell.: A. Krause u. E. Borzeszkowski, Kolloid-Ztschr. **82**, 312 [1938]. Dasselbst ist in Tab. I betr. Farbe der Gele ein Druckfehler folgendermaßen zu berichtigen: Nr. 1 lies — „rötlichbraun“, Nr. 2 lies — „heller und rötlicher als Nr. 5“.

<sup>2)</sup> H. Wieland, „Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge“, Stuttgart 1933; vergl. ferner H. Wieland u. E. Stein, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 361 [1938].

<sup>3)</sup> O. Baudisch u. L. A. Welo, „Active Iron“, Chem. Rev. **15**, 1 [1934]; O. Baudisch, B. **62**, 2699 [1929].

<sup>4)</sup> A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937]; A. Krause u. Z. Jankowski, B. **70**, 1744 [1937].

<sup>5)</sup> H. Wieland, „Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge“, S. 82.

<sup>6)</sup> H. Wieland, l. c., S. 77.

Versuche angestellt haben. Gibt man zu 100 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 100 ccm 0.1-n.  $\text{HCOOH}$  Eisenammoniumalaun  $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  hinzu<sup>7)</sup>, und zwar  $< 0.0006$  g, so findet keine Oxydation zu  $\text{CO}_2$  statt, obwohl die Lösung eine deutliche Reaktion mit Rhodanammonium gibt. Größere Mengen Alaun rufen aber positive Wirkung hervor, und zwar entsteht umso mehr  $\text{CO}_2$ , je mehr Eisenalaun verwendet wird.

Tafel 1. Prüfung auf  $\text{CO}_2$  und  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen bei Anwendung verschiedener Katalysatoren. Versuchsdauer 8 Stdn.,  $t = 20^\circ$ .

Lösungsgemisch von 100 ccm  $n_{/10}$ - $\text{HCOOH}$  + 100 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Nr.	Katalysator	$\text{CO}_2$ -Prüfung	Prüfung auf $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen
1	ohne Katalysator .....	kein $\text{BaCO}_3$ -Niederschlag	0
2	0.1 g	viel $\text{BaCO}_3$ -Niederschlag	deutlich
3	0.01 g	weniger $\text{BaCO}_3$ als Nr. 2	deutlich
4	0.001 g	sehr wenig $\text{BaCO}_3$	deutlich
5	0.0006 g	kein $\text{BaCO}_3$	deutlich
6	0.0002 g	kein $\text{BaCO}_3$	deutlich
7	0.1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	viel $\text{BaCO}_3$	deutlich
8	0.1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 10 ccm 2-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	weniger $\text{BaCO}_3$ als Nr. 7	deutlich
9	0.2 g Orthoferrihydroxyd .....	viel $\text{BaCO}_3$ .....	anfangs deutlich, nach 8 Stdn. 0.
10	0.2 g Orthohydroxyd im Reaktionsgemisch von 100 ccm $n_{/100}$ - $\text{HCOOH}$ + 100 ccm 0.6-proz. $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	viel $\text{BaCO}_3$	0
Lösungsgemisch von 100 ccm 0.01-n. $\text{CH}_3\text{COOH}$ + 100 ccm 0.6-proz. $\text{H}_2\text{O}_2$ .			
11	0.2 g Orthohydroxyd .....	viel $\text{BaCO}_3$ -Niederschlag	0
12	1.2 g	viel $\text{BaCO}_3$ -Niederschlag	deutlich
13	0.1 g	kein $\text{BaCO}_3$	deutlich
14	0.01 g oder 0.1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCO}_3$ -Niederschlag	deutlich
15	0.1 g oder 0.2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 10 ccm 2-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	kein $\text{BaCO}_3$	deutlich
16	0.1 g oder 0.2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 10 ccm 2-n. $\text{H}_2\text{SO}_4$ im Reaktionsgemisch von 100 ccm 0.1-n. $\text{CH}_3\text{COOH}$ + 100 ccm 0.6-proz. $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	kein $\text{BaCO}_3$	deutlich

Die Bildung von  $\text{CO}_2$  wurde mit Barytwasser in einer geeigneten Apparatur nachgewiesen. Ganz ähnlich verhält es sich übrigens mit der Oxydation der Essigsäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , nur ist letztere bedeutend widerstandsfähiger als die Ameisensäure<sup>8)</sup> (Taf. 1, Nr. 5 u. 13).

Diese scheinbaren Widersprüche lassen sich leicht erklären, wenn man vor allem beachtet, daß  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen nicht gleichbedeutend sind mit dreiwertigem, in Lösung vorhandenem Eisen, welches von löslichen basischen

<sup>7)</sup> Zunächst ist der Eisenalaun in Ameisensäure aufzulösen und dann erst  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzuzufügen. <sup>8)</sup> A. Krause u. Z. Jankowski, l. c.

Salzen herrühren kann. Kleine Alaunmengen hydrolysieren nicht in dem ameisensauren und essigsäuren Medium<sup>9)</sup>; für größere Alaunmengen reicht jedoch die H<sup>-</sup>-Konzentration der betreffenden Säurekonzentration nicht mehr aus. Infolge teilweiser Hydrolyse entstehen daher in der Lösung basische Ferrisalze. Eine solche Verbindung, wie z. B. HO.Fe:SO<sub>4</sub>, enthält aber im gelösten Zustand keine einfachen Fe<sup>+++</sup>-Ionen, sondern (FeOH)<sup>++</sup>-Ionen<sup>10)</sup>. Die an Fe-Atome gebundenen OH-Gruppen sind mit reaktionsfähigen Wasserstoffen behaftet, deren Aktivität offenbar von dem Grad der Hydrolyse abhängt. Diese aktiven Wasserstoffe sind für die katalysierte Ameisensäure- und Essigsäure-Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verantwortlich<sup>11)</sup>. Daß die hydrolysierten Ferrisalze tatsächlich reaktionsfähige Wasserstoffe enthalten, geht bestimmt daraus hervor, daß sogar die festen gelben Hydrolyseprodukte [ $\alpha$ -eisenerige Säure ( $\alpha$ -FeOOH)], die bei höherer Temperatur aus Ferrisalzlösungen entstehen, sich durch aktive Wasserstoffe auszeichnen, welche durch Silber substituierbar sind<sup>12)</sup>. Aus diesen Gründen ist es verständlich, daß auch das feste lufttrockne Orthoferrihydroxyd, das übrigens gut Silber bindet<sup>13)</sup>, eine ganz ausgezeichnete katalytische Wirksamkeit im System HCOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hat. Auch andere aliphatische Säuren lassen sich so oxydieren<sup>8)</sup>. Mit steigender Säurekonzentration wird allerdings die Aktivität des Orthohydroxyds mehr und mehr beeinträchtigt, und beim Auflösen desselben können die aktiven Wasserstoffe praktisch vollständig verschwinden<sup>14)</sup>.

So ist es auch mit der erwähnten Eisenammonalaunlösung. Fügt man zu der größeren Alaunmenge, die infolge Hydrolyse wirksam ist, genügend Schwefelsäure hinzu, so wird sie infolge Hydrolyserückgangs und Bildung von Fe<sup>+++</sup>-Ionen inaktiv. Verdünnt man die angesäuerte Lösung mit einer entsprechenden Menge Wasser, so kann sie wieder reaktionsfähig werden, was an der Bildung von CO<sub>2</sub> zu erkennen ist.

Vergleicht man die Wirkungsweise des zwei- und dreiwertigen Eisens in ihrer Eigenschaft als Sauerstoffüberträger, so ergibt sich, daß Fe<sup>++</sup>-Ionen kräftig induzierend wirken<sup>15)</sup>, während Fe<sup>+++</sup>-Ionen unwirksam sind. Dagegen ist das dreiwertige Eisen, wenn es im heterogenen System als Orthoferrihydroxyd anwesend ist, nicht nur gut wirksam, sondern den Fe<sup>++</sup>-Ionen sogar überlegen, indem es als Red-Ox-Katalysator stetig und mit fast unverminderter Energie wirkt, wodurch immer neue Mengen Ameisensäure mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydiert werden. Noch deutlicher zeigt sich die Überlegenheit

<sup>9)</sup> Tafel 1, Nr. 5 u. 13.

<sup>10)</sup> Sicher entstehen dabei auch höhermolekulare basische Salze, da die betr. Lösungen während der Hydrolyse vielfach trübe wurden.

<sup>11)</sup> Der Chemismus dieser Katalyse, die mit Hilfe eines vorübergehend auftretenden EisenIII-peroxyds als Kettenreaktion gedeutet wird, ist bei A. Krause u. M. Gawrychowa, l. c., sowie bei A. Krause u. Z. Jankowski, l. c., zu finden.

<sup>12)</sup> St. Gawrych, Dissertat. Poznań 1937, S. 20.

<sup>13)</sup> A. Lewandowski, Dissertat. Poznań 1937, S. 28.

<sup>14)</sup> A. Krause u. M. Gawrychowa, l. c., S. 442. In einem anderen Zusammenhang vergl. darüber den ausgezeichneten Vortrag von K. Noack, Angew. Chem. 49, 677 [1936].

<sup>15)</sup> Je länger man den Übergang von Fe<sup>++</sup> in Fe<sup>+++</sup> hinauszuzögern imstande ist, desto länger hält auch die Induktionswirkung an, die bei hinreichend langer Dauer den Charakter einer Katalyse annehmen kann. Vergl. die diesbezüglichen Versuche von H. Wieland u. W. Zilg, A. 580, 269 [1937], ferner die Ansicht von A. Krause u. M. Gawrychowa, B. 70, 442 [1937].

des dreiwertigen „heterogenen Eisens“ im System  $\text{CH}_3\text{.COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ , indem Ferro-Ionen bei genügender Ansäuerung des Mediums ohne Wirkung bleiben, da offenbar der Primärstoß oder Oxydationsstoß von zu kurzer Dauer ist und nicht ausreicht, um die sehr resistente Essigsäure anzugreifen. Wohl aber gelingt die Oxydation der  $n/_{200}\text{-CH}_3\text{.COOH}$  und sogar der  $n/_{20}\text{-CH}_3\text{.COOH}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Gegenwart von festem Orthoferrihydroxyd, und zwar vollständig, da hier, wie bereits besprochen, eine echte Katalyse vorliegt, und die an Fe-Atome gebundenen OH-Gruppen bzw. die aktiven Wasserstoffe dafür ausschlaggebend sind<sup>8)</sup>. Aus demselben Grunde zeigt eine hydrolysierte Ferrisulfatlösung positive Wirkung. Eine solche Lösung kann auch bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Ferrosulfatlösung entstehen, falls dieselbe nicht allzu sauer ist. Erst wenn die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen im Verhältnis zur Konzentration der Fe-Ionen genügend groß ist, kommt im System  $\text{CH}_3\text{.COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  die Wirkungslosigkeit der Ferro- und Ferri-Ionen zum Ausdruck, wobei allerdings die  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen den letzteren doch überlegen sind (Taf. 1). Nun wird man auch verstehen, daß bei der heterogenen Katalyse die  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen nicht nur unwirksam, sondern auch unnötig sind. Maßgebend dafür ist die Tatsache, daß im Verlauf der Oxydation von  $n/_{200}\text{-HCOOH}$  oder  $n/_{200}\text{-CH}_3\text{.COOH}$  in Gegenwart von Orthoferrihydroxyd keine Ferri-Ionen mit Ammoniumrhodanid auffindbar sind. Umso bezeichnender ist aber in diesem Zusammenhang der bereits besprochene Fall, daß in einem Lösungsgemisch von 100 ccm 0.1-n.  $\text{HCOOH} + 0.0006$  g Eisenammonalaun + 100 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  keine Oxydation der Ameisensäure stattfindet, obschon in einer solchen Lösung Ferri-Ionen deutlich nachweisbar sind.

Systeme, in welchen nur  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen wirksam sind.

Die im vorigen Kapitel angestrebte Gegenüberstellung der Wirkungsweise des zwei- und dreiwertigen Eisens führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß nicht nur  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen, sondern auch  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen unter Umständen unwirksam sein können. Andererseits gibt es aber auch Oxydationssysteme, welche nur durch Ferro-Ionen induziert werden. So ist es bisher nicht gelungen, den Luftsauerstoff durch Orthoferrihydroxyd zu übertragen, während  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen, wie schon längst bekannt ist, eine ganz ausgezeichnete Wirkung in dieser Hinsicht zeigen, die allerdings mit dem Übergang in dreiwertiges Eisen in der Regel aufhört. Aber auch als  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überträger kann das sonst wirksame Orthohydroxyd mitunter ganz ohne Einfluß sein. Ein solcher Fall liegt bei der Oxydation der phosphorigen Säure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor. Bei der Gelegenheit ist zu erwähnen, daß Ferro-Ionen nach H. Wieland und W. Franke<sup>16)</sup> diese Reaktion stark induzieren und sich durch einen kräftigen Primärstoß auszeichnen. Wir fanden übrigens bei Wiederholung dieser Versuche ganz ähnliche Werte.

Das negative Verhalten des Orthoferrihydroxyds in diesem System beruht auf der „Blockierung“ seiner aktiven Wasserstoffe durch die sorbierte  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , weswegen der Aufbau des in Frage kommenden Red-Ox-Systems<sup>11)</sup> vereitelt wird. Aus diesem Grunde kann die phosphorige Säure auch hemmend wirken, so daß in ihrer Gegenwart kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt wird und auch keine

<sup>16)</sup> A. 457, 1 [1927]. Die Bestimmung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration erfolgte nach den Angaben Wielands jodometrisch, die der  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3$ -Gesamtkonzentration manometrisch.

Oxydation der Ameisensäure mit  $H_2O_2$  erfolgt. Ähnlich wie  $H_3PO_3$  verhält sich übrigens auch die Orthophosphorsäure<sup>17)</sup>, woraus zu folgern ist, daß die erwähnte „Blockierung“ in erster Linie auf einer Sorption oder Komplex-

Tafel 2. Verhalten von  $H_3PO_3$  und  $H_2O_2$  im Lösungsgemisch von 150 ccm etwa 0.2-n.  $H_3PO_3$  + 150 ccm etwa 0.6-proz.  $H_2O_2$ .  $t = 20^\circ$ . 10 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/_{10}$ - $Na_2S_2O_3$  bzw.  $n/_{10}$ - $KMnO_4$ .

Zeit	Mit 0.4 g Orthohydroxyd			Ohne Orthoferrihydroxyd		
	$H_2O_2$	$H_2O_2$ + $H_3PO_3$	$H_3PO_3$	$H_2O_2$	$H_2O_2$ + $H_3PO_3$	$H_3PO_3$
$a_0 \rightarrow$ .....	17.01	37.02	20.01	17.21	37.26	20.05
50 Min. ....	16.98	36.99	20.01	17.20	37.24	20.04
4 Stdn. ....	16.95	36.84	19.89	17.17	37.20	20.03
48 Stdn. ....	16.31	36.09	19.78	16.72	36.61	19.89
	m	n	o	u	v	w

Anm. zu Taf. 2. Die Zugabe von Orthoferrihydroxyd erfolgte nach Entnahme der beiden Anfangs-10ccm-Proben  $a_0$ , und zwar m und n. — Die Oxydation verdünnterer  $H_3PO_3$ -Lösungen (0.04-n. und 0.02-n.) gelang ebenfalls nicht unter den genannten Versuchsbedingungen.

Tafel 3.  $H_3PO_3$  als Hemmungskörper bei der Oxydation von  $HCOOH$  mit  $H_2O_2$ . 0.2 g Orthohydroxyd + 145 ccm etwa  $n/_{10}$ - $HCOOH$  + 145 ccm 0.6-proz.  $H_2O_2$  + 10 ccm etwa 0.3-n.  $H_3PO_3$ .  $t = 20^\circ$ . 10 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/_{50}$ - $NaOH$ .

Zeit	Mit $H_2PO_3$			Ohne $H_3PO_3$	
	Oxydation	Sorption	Blindprobe	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$ .....	22.50	22.51	22.50	22.47	22.50
$\rightarrow$ 0 Min. ....	26.79	26.80	26.80	22.47	22.50
300 Min. ....	25.10	25.42	26.78	16.53	21.58
24 Stdn. ....	24.66	25.00	26.78	0.2	21.55

Anm. zu Taf. 3. Die Zugabe von  $H_3PO_3$  erfolgte nach Bestimmung der  $HCOOH$ -Anfangskonzentration, zu der mit dem Doppelpfeil  $\rightarrow$  gekennzeichneten Zeit. Darauf wurde abermals die Säurekonzentration ermittelt und dann Orthoferrihydroxyd hinzugefügt.

Tafel 4.  $H_3PO_4$  als Hemmungskörper bei der Oxydation von  $HCOOH$  mit  $H_2O_2$ . Weiteres wie in Tafel 3.

Zeit	Mit $H_3PO_4$			Ohne $H_3PO_4$			
	Oxydation	Sorption	Blindprobe	Vergleichsprobe I		Vergleichsprobe II	
				Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$ .....	31.91	31.94	32.18	30.85	31.18	35.78	35.65
$\rightarrow$ 0 Min. ..	36.35	36.43	36.62	30.85	31.18	35.78	35.65
350 Min. ..	34.00	34.53	36.65	23.55	30.48	28.88	34.70
24 Stdn. ..	33.13	33.90	36.62	4.05	30.48	5.03	34.70

Anm. zu Taf. 4. Die aus  $HCOOH$  +  $H_2O_2$  bestehenden Blindproben zeigten keine Abnahme der  $HCOOH$ -Konzentration.

<sup>17)</sup> Nach Versuchen von A. Sobota im hiesigen Institut.

bildung zwischen dem Gel und den genannten Säuren ( $\text{H}_3\text{PO}_3$  bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) beruht. Man vergleiche hierzu besonders Taf. 4, wo die betreffende Sorption durch das Orthoferrihydroxyd-Trockengel klar zum Ausdruck kommt.

Wir möchten bei der Gelegenheit noch auf folgendes hinweisen: Die erwähnten aktiven Wasserstoffe, die in den OH-Gruppen der EisenIII-hydroxyd-Moleküle ihren Sitz haben, könnten im Grunde genommen nicht nur an das Fe-Atom, sondern auch an jedes andere Metallatom gebunden sein. Wie aber unsere früheren und laufenden Untersuchungen ergeben haben, ist speziell das Fe-Atom ein guter Träger der OH-Wirkgruppen. Die meisten anderen amphoteren Metalloxyd-Wasserverbindungen enthalten aber das gebundene Wasser nicht in Form von OH-Gruppen, sondern als  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, und zwar in stark komplexer Bindung<sup>18)</sup>.

Systeme, in welchen das zweiwertige Eisen wirkungslos ist.

Im Laufe unserer Untersuchungen beobachteten wir, daß sogar zweiwertiges Eisen einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gegenüber fast inaktiv sein kann, und zwar dann, wenn man im heterogenen System arbeitet. Bemerkt sei in diesem Zusammenhang, daß die Rolle des äußerst aktiven Ferrohydroxyd-Gels, das bei vielen Oxydationsprozessen als Induktor Verwendung findet, offenbar mit seiner ziemlichen Wasserlöslichkeit zusammenhängt und auf dem Vorhandensein von  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen beruhen dürfte. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  aktive Wasserstoffe enthält<sup>19)</sup>, welche die Oxydation desselben sowie anderer Substrate vermitteln können<sup>20)</sup>. Verfügt aber die EisenII-Verbindung über keine aktiven Wasserstoffe und ist sie ferner in dem betreffenden Medium unlöslich, so ist sie auch nicht imstande, die besprochenen Oxydationsprozesse auszulösen. Ein solcher Fall liegt beim festen Ferroferrit vor. Schon Krause und Tułeckı beobachteten, daß das aus  $\gamma\text{-FeOOH} + \text{Fe}(\text{OH})_2$  synthetisierte schwarze EisenII-ferrit durch Luftsauerstoff kaum verändert wird<sup>21)</sup>. Es zeigt sich nun, daß diese Verbindung, obwohl reich an Ferroeisen, auch gegen Wasserstoffperoxyd praktisch stabil ist,

Tafel 5.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung durch lufttrockenes Ferroferrit usw. Anfangslösung 300 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  (etwa 0.3 %);  $t = 20^\circ$ ; 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung =  $a_0$  ccm  $n/10\text{-KMnO}_4$ .

Zeit	0.2 g Ferroferrit	0.2 g Orthoferrihydroxyd	0.2 g Ferroferrit + 0.2 g Orthohydroxyd
$a_0 \rightarrow$ .....	19.05	19.05	19.05
60' .....	18.65	14.31	14.07
120' .....	18.36	11.16	10.75
260' .....	17.50	5.20	4.69

<sup>18)</sup> A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 18 [1935].

<sup>19)</sup> H. Wieland, l. c.; A. Krause, Kolloid-Ztschr. **75**, 290 [1936].

<sup>20)</sup> vergl. die komplexchemische Deutung der Autoxydation und Überträgerwirkung des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  nach O. Baudisch, B. **54**, 406 [1921]; **55**, 2698 [1922]; s. ferner A. Krause u. J. Tułeckı, Ztschr. anorgan. Chem. **213**, 296 [1933].

<sup>21)</sup> A. Krause u. J. Tułeckı, Ztschr. anorgan. Chem. **195**, 228 [1931]; A. Krause u. Z. Ernst, B. **69**, 656 [1936].

wobei letzteres nur schwach zersetzt wird. Tafel 5 bringt darüber zahlenmäßige Angaben, aus welchen ersichtlich ist, daß erst nach Zugabe von festem Orthoferrihydroxyd der  $H_2O_2$ -Zerfall deutlich einsetzt. Die Prüfung des Bodenkörpers ergab, daß sein FeII-Gehalt nach der Behandlung mit  $H_2O_2$  sich kaum verändert. Das für die Versuche benutzte Ferroferrit enthielt lufttrocken 23.0% FeO; nach 320 Min. langer Einwirkungsdauer von 0.3-proz.  $H_2O_2$  bei  $20^0$  (0.2 g + 300 ccm  $H_2O_2$ -Lösung) betrug der FeO-Gehalt 21.9%.

Des weiteren wurden Versuche über die peroxydative Wirkung des Ferroferrits im System HCOOH/ $H_2O_2$  angestellt, wobei praktisch keine katalysatorischen Fähigkeiten des Bodenkörpers zu verzeichnen waren<sup>22)</sup>. Erst bei Zugabe von Orthoferrihydroxyd begann die Reaktion schnell fortzuschreiten.

Tafel 6. HCOOH-Oxydation mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von Ferroferrit usw. 150 ccm 0.6-proz.  $H_2O_2$  + 150 ccm 0.1-n. HCOOH.  $t = 20^0$ ; 10 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/60$ -NaOH.

Zeit	0.4 g Ferroferrit		0.2 g Ferroferrit, nach 350 Min. 0.2 g Orthohydroxyd hinzugefügt		
	Oxydation	Sorption	Zeit in Min.	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$ .....	24.54	24.55	$a_0 \rightarrow$	21.48	21.48
250 Min. ....	24.24	24.39	350 $\rightarrow$	21.14	21.26
24 Stdn. ....	20.40	24.30	400' ( 50)	20.08	20.94
			650' (300)	14.11	20.69
			24 Stdn.	0.30	20.62

Anm. zu Taf. 6. Die Blindproben blieben unverändert. Sämtliche Tafeln sind in verkürzter Form wiedergegeben. Über die Versuchstechnik vergl. A. Krause u. D. Kaniowska, B. 69, 1982 [1936]; A. Krause u. M. Gawrychowa, l. c.; A. Krause u. Z. Jankowski, l. c.

Nach diesen Befunden existiert also im Rahmen der geschilderten Oxydationsreaktionen inaktives Ferroeisen, falls es im heterogenen System vorhanden ist. Nach langer Zeit kann man allerdings eine schwache Oxydationswirkung gegenüber HCOOH beobachten, da das Ferroferrit von der Säure infolge der langen Einwirkungsdauer ein wenig angegriffen wird, und geringe Mengen Ferroeisen in Lösung gehen. Mit dem Übergang vom heterogenen System ins homogene System wird also das Ferroeisen erwartungsgemäß aktiv, während für das dreiwertige Eisen die Verhältnisse insofern umgekehrt liegen, als  $Fe^{+++}$ -Ionen wirkungslos sind<sup>23)</sup>.

<sup>22)</sup> Das Ferroferrit zeigt röntgenographisch die Struktur des Magnetits. Das mit ihm konstitutionschemisch und gittermäßig verwandte kubische  $\gamma-Fe_3O_4$  verhält sich ebenfalls praktisch inaktiv, indem es weder  $H_2O_2$  nennenswert zersetzt, noch die Oxydation der Ameisensäure mit  $H_2O_2$  fördert. (Versuche von W. Kocay u. Z. Jagielski im hiesigen Institut.) Beide Körper, die bekanntlich stark ferromagnetisch sind, geben aber deutlich die Benzidinprobe. Wir werden darüber in einem anderen Zusammenhang später und an anderer Stelle berichten.

<sup>23)</sup> Auch eine  $H_2O_2$ -Lösung wird durch Ferri-Ionen nicht zersetzt, wogegen das Orthoferrihydroxyd sich durch starke Wirkung auszeichnet. A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

## Zusammenfassung.

1) Die Oxydation der Ameisensäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird durch Ferro-Ionen induziert, während Ferri-Ionen unwirksam sind. Im System  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  sind beide Ionenarten bei genügender Ansäuerung des Milieus ohne Einfluß.

2) Dagegen ist das dreiwertige Eisen, wenn es im heterogenen System als Orthoferrihydroxyd vorhanden ist, nicht nur wirksam, sondern den  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen sogar überlegen, da hier eine wahre Katalyse vorliegt. In seiner Eigenschaft als Red-Ox-Katalysator, dessen OH-Wirkgruppen reaktionsfähige Wasserstoffe enthalten, vermittelt das amorphe EisenIII-hydroxyd die Oxydation beliebig großer Mengen Ameisensäure und Essigsäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

3) Aus demselben Grunde zeigen auch hydrolysierte EisenIII-salzlösungen positives Verhalten, da ihre Moleküle mit OH-Gruppen behaftet sind (basische Salze). Dreiwertiges, in Lösung befindliches Eisen ist nicht identisch mit Ferri-Ionen.

4) Ferro-Ionen induzieren die Oxydation der  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Orthoferrihydroxyd ist in diesem Fall infolge „Blockierung“ seiner aktiven Wasserstoffe bzw. Adsorption oder Komplexbildung unwirksam. Aus diesem Grunde ist  $\text{H}_3\text{PO}_3$  auch ein Hemmungskörper und verhindert den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall sowie die Oxydation der  $\text{HCOOH}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Auch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wirkt stark hemmend.

5) Zweiwertiges Eisen im heterogenen System (in Form von Ferroferrit) ist einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gegenüber sowie im System  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  von geringer oder praktisch ohne Wirkung.

### 168. Georg Schroeter: Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen<sup>1)</sup>. Über 1.2- und 1.3-Dioxy-tetralin (mit Kurt Erzberger<sup>2)</sup> und Lina Passavant<sup>3)</sup>).

[Aus d. Institut für Vet.-Chem. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. April 1938.)

Ogleich Tetrahydronaphthalin schon lange bekannt war, ehe es nach Ausarbeitung des katalytischen Hydrierungsverfahrens von Naphthalin<sup>1)</sup> technisch dargestellt wurde, hatte man bis dahin keine reinen Substitutionsprodukte aus diesem, jetzt Tetralin genannten, aromatischen Kohlenwasserstoff gewinnen können. Das hatte u. a. seinen Grund in der Veränderlichkeit des Tetralins; man muß für Substitutionsreaktionen den Kohlenwasserstoff, besonders wenn er in nicht vollgefüllten und nicht sehr gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt worden ist, einer Reinigung unterwerfen. Dafür ist, wie wir schon vor längerer Zeit mitgeteilt haben, Schütteln mit etwas Bisulfitleösung besonders geeignet<sup>4)</sup>. Mit reinem Tetralin und bei Einhaltung bestimmter, von den üblichen meist etwas abweichenden Reaktionsbedingungen (s. l. c.), ist es aber gelungen, eine „Zwischenprodukte-Chemie“ auch auf diesem Gebiet anzubahnen und zum größten Teil durchzuführen. —

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen s. G. Schroeter, A. 426, 1—160 [1921] u. a. O.

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissertat., Berlin 1926.

<sup>3)</sup> Inaug.-Dissertat., Berlin 1927.

<sup>4)</sup> B. 57, 1997 [1924]. Was bei dieser meist stark exothermischen Einwirkung von Bisulfite auf älteres, verunreinigtes Tetralin vor sich geht, ist zwar in Patenten (s. z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 568338) und in der Inaug.-Dissertat. von Gustav Stier (Berlin 1928) dargelegt; wir werden aber auch hierüber in Kürze in den Zeitschriften berichten.