

## Notiz zur Katalyse von Wasserstoffsperoxyd durch Ferriion.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel, London\*.

(Eingelangt am 10. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

In Hinblick auf die mannigfachen Publikationen der letzten Zeit über die im Titel genannte Katalyse<sup>1</sup> mag es nützlich sein, den numerischen Betrag ihrer Geschwindigkeit, wie dieser sich aus älteren Arbeiten<sup>2</sup> über diesen Gegenstand zu ergeben scheint, einer Revision zu unterziehen.

Definiert man rein phänomenologisch<sup>1</sup> diese Geschwindigkeit für  $t = 0$  in der diesbezüglich jedenfalls zutreffenden Form

$$\left( \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{t=0} = \left( (\Sigma \varkappa [\text{Fe}^{\text{III}}]) \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \right)_{t=0},$$

wo  $\Sigma [\text{Fe}^{\text{III}}]$  ( $= (\text{Fe}^{3+})$ ) die Summe der Konzentrationen jener Molgattungen ist, in die sich die analytische Konzentration ( $\text{Fe}^{3+}$ ) an Ferri-salz in der betreffenden Lösung aufteilt, so geben die Daten der älteren Literatur, registriert durchwegs in der Form

$$\Sigma \varkappa [\text{Fe}^{\text{III}}] = k_0^3 (\text{Fe}^{3+}), \quad k_0^4_{\text{Mittel}} = 6,0 \cdot 10^{-3} (\text{Min}^{-1}; 25^\circ \text{C}),$$

nur dann ein Bild der tatsächlichen Katalyse-Anfangsgeschwindigkeit, wenn sie einer der genannten Aufteilung entsprechenden Umrechnung fähig sind. Eine solche ist nun aber, soweit ich sehe, trotz des sehr umfangreichen Materials, das aus früheren Jahren vorliegt, kaum an Hand einer anderen Arbeit durchzuführen, als im Wege der Publikation von *Van L. Bohnson*<sup>5</sup>, dessen Messungen mit besonderer Genauigkeit angestellt zu sein scheinen. Im übrigen sind der Durchrechnung zur Zeit wohl überhaupt nur Eisenchlorid- bzw. Eisenchlorid-Salzsäure-Lösungen zugänglich; in Hinblick auf unsere mangelnde Kenntnis der Dissoziationsverhältnisse in Ferrisulfat- bzw. Ferrisulfat-Schwefelsäure-

\* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

<sup>1</sup> Als solche kann die Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Ferriion wohl bezeichnet werden, wengleich diese streng genommen nicht völlig isoliert verläuft; Diskussion ihres Mechanismus liegt außerhalb des Gegenstandes dieser Notiz.

<sup>2</sup> Zusammenfassung der älteren Literatur, siehe z. B. *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 457 (1948).

<sup>3</sup> Der Index 0 sei Hinweis auf  $t = 0$ .

<sup>4</sup> Siehe die in Anm. 2 zitierte Publikation.

<sup>5</sup> *J. Physic. Chem.* **25**, 19 (1921).

Lösungen scheidet der Großteil der Versuche älterer Forscher für vorliegenden Zweck aus.

In Ferrichloridlösungen haben wir es im Wesen mit drei „Ferriformen“ zu tun:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}^{2+}$ , deren Gleichgewichtslagen

$$\frac{[\text{FeOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = K_1^6, \quad \frac{[\text{FeCl}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]} = K_2^6$$

bekannt sind; auch die Abhängigkeit der  $K$ 's von der ionalen Konzentration  $\mu$  ist, wenn auch nicht mit großer Genauigkeit, ermittelbar. Weitergehende Hydrolyse, zu  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+7}$ , kommt für in der nachfolgenden Tabelle 1<sup>8</sup> enthaltenen Werte nicht in Betracht; die Beträge für  $[\text{FeCl}^{2+}]$  sind daselbst wohl registriert, doch sind diese in weitem Bereich der angeführten Konzentrationen zu geringfügig, als daß deren Beitrag ( $\varkappa_3 [\text{FeCl}^{2+}]$ ) zur Gesamtgeschwindigkeit angebar wäre. Demgemäß wird

$$\Sigma \varkappa [\text{Fe}^{\text{III}}] = \varkappa_1 [\text{Fe}^{3+}] + \varkappa_2 [\text{FeOH}^{2+}];$$

die aus Tabelle 1 sich ergebenden Zahlenwerte

$$\varkappa_1 = 8,75 \cdot 10^{-2}; \quad \varkappa_2 = 3,85 \cdot 10^{-2} \text{ (Min.}^{-1}; 25^\circ \text{C)}$$

sind nach bekannter Methodik so bestimmt, daß sie dem Zusammenhang

$$^9 \Sigma \varkappa [\text{Fe}^{\text{III}}] = k_0 \text{ gef.} \cdot [\text{H}^+],$$

wo

$$k_0 \text{ gef.} = \left( \frac{1}{t} \ln \frac{(\text{H}_2\text{O}_2)_{t=0}}{(\text{H}_2\text{O}_2)_t} \right)_{t \rightarrow 0}$$

bestmöglich genügen.

Man erkennt, daß die Übereinstimmung zwischen seinerzeitigem Versuch und nunmehriger Rechnung eine so befriedigende ist als wohl überhaupt erwartet werden kann, zumal wenn man in Betracht zieht, daß der dritte Summand (ad  $[\text{FeCl}^{2+}]$ ) nicht berücksichtigt werden konnte. Demgemäß ist der Betrag der (Anfangs-) Geschwindigkeit der Katalyse von Wasserstoffsperoxyd durch (salzsaure) Ferrichloridlösung ( $25^\circ \text{C}$ ) gegeben durch die Beziehung

$$\left( - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{t=0} = \left( (8,75 [\text{Fe}^{3+}] + 3,85 [\text{FeOH}^{2+}] \cdot 10^{-2} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}) \right)_{t=0},$$

also etwa um eine Zehnerpotenz höher, als der seinerzeit angegebene,

<sup>6</sup> N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **59**, 350 (1907). — W. C. Bray und A. W. Hershey, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1889 (1934). — M. Møller, J. Physic. Chem. **41**, 1123 (1937). — A. B. Lamb und A. G. Jacques, ebenda **60**, 1215 (1937). — C. Brossel, Svensk Kem. Tidskr. **53**, 434 (1941). — H. E. Bent und C. L. French, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 571 (1941). — A. R. Olson und T. R. Simonson, J. Chem. Physics **17**, 1322 (1949).

<sup>7</sup>  $K \sim 2 \cdot 10^{-5}$ ; A. B. Lamb und A. G. Jacques, l. c.

<sup>8</sup> Van L. Bohnson, l. c., S. 40, Tabelle VI bzw. S. 42, Tabelle VIII.

<sup>9</sup> In Tabelle 1 schlechthin mit  $\Sigma$  bezeichnet.

Tabelle 18.  $(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,12; 25^\circ \text{C.}$

$(\text{Fe}^{3+})$	$10^3$			$10^3$					$10^6$		$k_0 \cdot 10^3$		$\frac{k_{\text{ber.}}}{k_{\text{gef.}}}$		
	(HCl)	$\mu$	$K_1$	$K_2$	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{FeOH}^+]$	$[\text{FeCl}_2^+]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{IO}^-]$	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\% \text{FeOH}_2^{2+}]$	$\Sigma$		gefunden	berechnet: $\frac{\Sigma}{[\text{H}^+]} \cdot 10^3$
2,974	0	18			1,07	1,87	0,034	1,87	8,89	93,5	72,0	165,5	83,5	88,3	1,05
	0,425	18,2		3,5	1,17	1,77	0,038	2,20	9,30	102,0	68,1	170,1	73,5	77,5	1,05
	0,850	18,7	3,3		1,27	1,66	0,043	2,51	9,73	111,0	64,0	175,0	68,8	69,5	1,01
	1,275	19,1			1,37	1,56	0,049	2,83	10,21	119,5	60,2	179,7	64,5	63,6	0,99
	2,125	20,0			1,51	1,41	0,056	3,53	11,07	131,8	54,3	186,1	60,7	52,5	0,86
	3,40	21,2		3,45	1,70	1,20	0,073	4,60	12,36	148,0	46,3	194,3	46,0	42,4	0,92
	4,25	22,1	3,2		1,80	1,09	0,082	5,94	13,22	157,0	42,0	199,0	40,7	37,3	0,92
	5,38	23,2			1,93	0,96	0,088	6,34	14,86	168,3	36,9	205,2	33,7	32,4	0,96
	8,67	26,5		3,2	2,19	0,665	0,122	9,33	17,68	191,0	25,6	216,6	22,1	23,3	1,01
	12,91	30,7	3,1		2,28	0,54	0,154	13,44	21,95	199,0	20,8	219,8	16,2	16,4	1,01
4,864 <sup>11</sup>	17,22	35,1	3,05		2,38	0,41	0,188	17,63	26,30	208	15,8	223,8	11,85	12,7	1,07
	19,37	37,2			2,40	0,36	0,21	19,73	28,47	209	13,8	222,8	9,75	11,3	1,16
	21,52	39,4	3,0		2,43	0,33	0,22	21,85	30,63	212	12,7	224,7	9,35	10,3	1,10
	0	29,0	3,1	3,1	2,21	2,55	0,10	2,55	14,59	193	98,3	291,3	110	114	1,04

<sup>10</sup> Die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Konzentrationen sind auf zwei Dezimalstellen abgerundet.

<sup>11</sup> Van L. Bohson, l. c., S. 32, Tabelle II bzw. S. 35, Tabelle V.

der Katalyse insbesondere von Sulfatlösungen entnommene Mittelwert erkennen ließ. Hierbei erscheint  $[\text{Fe}^{3+}]$  im Verhältnis 1 : 2,3 variiert,  $[\text{FeOH}^{2+}]$  im Verhältnis 1 : 8,  $[\text{H}^+]$  1 : 11,  $[\text{Cl}^-]$  1 : 3,5, (HCl) Null und variiert 1 : 50,  $k_{0 \text{ gef}}$ ; Bohnson 1 : 12.

Erwähnt sei, daß bei  $\text{FeCl}_3$ -Konzentrationen etwa unterhalb  $2 \cdot 10^{-3}$  sich bei Abwesenheit von HCl bereits Hydrolyse zu  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  bemerkbar zu machen scheint.

In neuerer Zeit wurde die Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferriion mit besonderer Sorgfalt von *V. Sten Andersen*<sup>12</sup> untersucht, und zwar in salpetersauren Lösungen von Ferrinitrat; hier entfällt natürlich Hydrolyse, so daß bloß  $\kappa_1$  in Betracht kommt; der gefundene Betrag für die Anfangsgeschwindigkeit —  $7,8 \cdot 10^{-2}$  (Min.<sup>-1</sup>; 25° C) — steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Zahlenwert für  $\kappa_1$ , wie er sich aus Tabelle I berechnet.

## Über den Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl.

LXIII. Kurze Mitteilung: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

Von

A. Zinke und L. Ammerer.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 11. März 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 23. April 1953.)

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen<sup>1</sup>, daß das vermeintliche Quaterrylen *E. Clars*<sup>2</sup> mit dem Periflanthen<sup>3</sup> identisch ist. In der Neuauflage seines Buches<sup>4</sup> wird von *Clar* diese Feststellung nur zum Teil berücksichtigt. Das Quaterrylen wird unter Bezugnahme auf die frühere Veröffentlichung<sup>2</sup> noch an einigen Stellen (S. 8, 24, 72) erwähnt, die Beschreibung dieses Kohlenwasserstoffes und die seiner Darstellungsmethode fehlen jedoch im besonderen Teil. Die Absorptionskurve des Periflanthens in Benzol bringt *Clar* als „Privatmitteilung“ auf S. 422; diese deckt sich vollkommen mit der früher für das vermeintliche Quaterrylen veröffentlichten<sup>2</sup>, die Lage der Banden ist gleich. Im Rahmen seiner theoretischen Erörterungen über das Annelierungsprinzip leitet *E. Clar* das Quaterrylen vom Quaterphenyl ab<sup>5</sup>. Diese Auffassung ist aber experimentell nicht begründet. Hingegen

<sup>12</sup> *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. **2**, 1 (1948), Tabelle 1; **4**, 914 (1950). — Siehe auch *J. A. Christiansen* und *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. **4**, 1538 (1950). — *J. A. Christiansen*, ebenda **6**, 1056 (1952).

<sup>1</sup> *A. Zinke*, *L. Pack* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 384 (1951).

<sup>2</sup> *E. Clar*, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 52 (1948).

<sup>3</sup> *J. v. Braun* und *G. Manz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1603 (1937).

<sup>4</sup> *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1952.

<sup>5</sup> A. a. O., S. 24.