

84. Alfons Krause und M. Gawrychowa:
„Peroxydase“-Eigenschaften des amorphen Eisen(III)-hydroxyds.
Die katalysierte Oxydation der Ameisensäure mit H_2O_2 . Amorphe
und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XXXI. Mittell.¹⁾).

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

(Eingegangen am 27. Januar 1937.)

Die Fähigkeit der Eisen(III)-hydroxyde, eine H_2O_2 -Lösung zu zersetzen, beruht nach Krause und Mitarbeitern²⁾ darauf, daß ihre Moleküle OH-Gruppen mit aktiven Wasserstoffen enthalten, welche hydrierend auf H_2O_2 wirken. Diese aktiven Wasserstoffe, welche auch durch Silber ausgetauscht werden können³⁾, sind vor allem in den röntgenographisch amorphen Eisen(III)-hydroxyden, den Orthoferrihydroxyden vorhanden. Infolge der Kenntnis ihrer Struktur konnte der Chemismus dieser heterogenen „Katalasewirkung“ in einfacher Weise entwickelt werden, der für das gewöhnliche dunkelbraune Orthohydroxyd (A 1), das aus 4 Fe-atomigen bzw. homologen Molekülen aufgebaut ist⁴⁾, auf Seite 441 wiedergegeben ist.

Dabei entsteht vorübergehend eine Eisen(III)-peroxyd-Verbindung, deren Existenz auf Grund anderer Untersuchungen von Krause und Mitarbeitern⁵⁾ sichergestellt ist und sogar im sauren Medium nachgewiesen werden konnte. Ein Eisen(III)-peroxyd von der Zusammensetzung, wie sie durch die Strukturformel auf S. 441 angegeben ist, ist zweifellos leicht zersetzlich, jedenfalls labil, und zwar durch seine natürliche Tendenz, Wasserstoffe anzulagern, d. h. dehydrierend oder oxydierend zu wirken. Wenn diese Überlegung richtig ist, so müßte das Orthohydroxyd „peroxydative“ Eigenschaften besitzen, was in der vorliegenden Arbeit tatsächlich bestätigt werden konnte. Als Untersuchungsbeispiel wurde die Ameisensäure gewählt, deren Oxydation sich insofern übersichtlich gestaltet, als sie ohne Zwischenprodukte in CO_2 übergeht.

Beschreibung der Versuche.

In gut gesäuberten 500-ccm-Erlenmeyerkolben wurden 150 ccm etwa $n/_{10}$ -Ameisensäure (Merck, purum) und 150 ccm einer etwa 0.6-proz. H_2O_2 -Lösung vermischt, die jedesmal frisch durch Verdünnen von Mercks Ferhydroly hergestellt wurde. Nachdem die Mischung $\frac{1}{2}$ Stde. im Thermostaten bei 20° gestanden hatte, entnahmen wir 10 ccm zwecks Bestimmung der Ameisensäure-Anfangskonzentration, schütteten dann 0.4 g lufttrocknes, im Achatmörser gut gepulvertes Orthohydroxyd (A 1)⁶⁾ hinein und ließen

¹⁾ XXX. Mittell. vergl. A. Krause, St. Gawrych u. L. Mizgajski, B. 70, 393 [1937].

²⁾ A. Krause u. H. Krach, B. 69, 2708 [1936]; A. Krause u. D. Kaniowska, B. 69, 1982 [1936].

³⁾ A. Krause u. K. Pilawski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 197, 301 [1931], sowie spätere Arbeiten.

⁴⁾ vergl. A. Krause, Kolloid-Ztschr. 72, 18 [1935] u. Fußn. 2.

⁵⁾ A. Krause u. Gr. Szmidt, B. 69, 805 [1936]; A. Krause, E. Kemnitz, F. Wyzniński u. J. Sawicki, B. 68, 1734 [1935].

⁶⁾ Das Orthohydroxyd (A 1) wurde in gewohnter Weise aus einer Lösung von 5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 100 ccm Wasser durch Fällen mit 15 ccm 25-proz. NH_3 -Lsg. hergestellt. Nach 5 Min. langem Rühren wurde das Orthohydroxyd filtriert und bei stetigem Wasserzulauf etwa 20 Stdn. gewaschen, sodann an der Luft getrocknet.

nach gutem Umrühren das Reaktionsgemisch bis zu Ende des Versuches ruhig stehen. Von der also 290 ccm betragenden Versuchsflüssigkeit wurden jede 50 Min. 10 ccm-Proben entnommen und mit $n_{/50}$ -NaOH mit Phenolphthalein als Indicator titriert. Gleichzeitig mit dem Hauptversuch stellten wir jedesmal zwei Blindversuche an, und zwar den einen mit dem gleichen Ameisensäure- H_2O_2 -Gemisch ohne Orthohydroxyd (b_1), den anderen mit 150 ccm $n_{/10}$ -Ameisensäure + 150 ccm H_2O + 0.4 g Orthohydroxyd (c_1), um die sorbierte Menge Ameisensäure zu ermitteln. Im H_2O_2 -Ameisensäure-Gemisch war keine Oxydation der letzteren festzustellen, oder nur spurenweise. Sämtliche Versuche waren gut reproduzierbar. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

0.4 g Orthohydroxyd — 145 ccm 0.6-proz. H_2O_2 + 145 ccm etwa $n_{/10}$ -HCOOH:
 $t = 20^\circ$. 10 ccm Lösung = a_0 ccm $n_{/50}$ -NaOH.

Zeit	Oxydation	Sorption	K. 10^3	Oxydation	Sorption	K. 10^3
$a_0 \rightarrow$	25.51	25.45	—	25.39	25.02	—
50'	23.34	24.60	1.06	23.51	24.36	0.98
100'	22.32	24.66	0.99	22.42	24.18	0.88
150'	21.09	24.60	1.00	20.96	24.12	1.00
200'	19.57	24.48	1.08	19.63	24.18	1.08
250'	18.00	24.48	1.18	18.33	24.05	1.10
7 $\frac{1}{2}$ Stdn.	14.84	—	—	14.6	—	—
48 „	0.24	24.12	—	0.24	23.57	—

Tabelle 2.

0.4 g Goethit (α - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$)n, weiteres wie in Tab. 1.

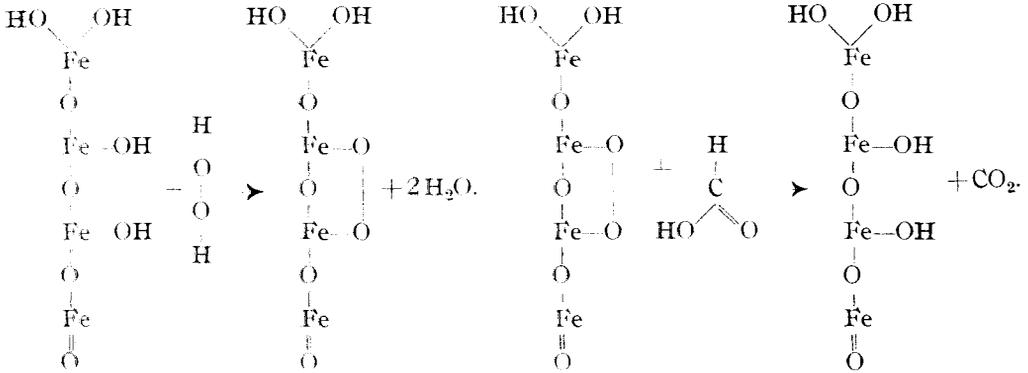
Zeit	Oxydation	Sorption
$a_0 \rightarrow$	25.09	24.72
50'	25.09	24.70
+8 Stdn.	24.96	24.70

Die Oxydation der Ameisensäure zu Kohlendioxyd, dessen Bildung speziell noch qualitativ nachgewiesen wurde, verläuft, wie man sieht, mit mäßiger Geschwindigkeit und entspricht einer Reaktion erster Ordnung. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurden die obigen, aber korrigierten Werte verwendet, indem nämlich die vom Orthohydroxyd in den einzelnen Zeitabschnitten sorbierte HCOOH-Menge jedesmal in Abrechnung gebracht wurde.

Im Laufe der Zeit verschwindet die Ameisensäure aus dem Reaktionsgemisch vollständig. Man kann dann die über dem Orthohydroxyd-Bodenkörper befindliche Flüssigkeit durch Dekantieren entfernen und an ihrer Stelle mit einer neuen Ladung H_2O_2 + HCOOH beschicken, welche nach 48 Stdn. wieder praktisch vollständig oxydiert ist. Auf diese Weise kann man, wie wir uns überzeugten, beliebig große Mengen Ameisensäure zu CO_2 oxydieren, ohne das Orthohydroxyd zu erneuern. Die Reaktion hat also katalytischen Charakter und kann durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden, welche einer einfachen Kettenreaktion entsprechen und auf Hydrierung und Dehydrierung beruhen:

1) Dehydrierung des Eisen(III)-hydroxyds bzw. Hydrierung des H_2O_2 :

2) Hydrierung des Eisen(III)-peroxyds bzw. Dehydrierung der Ameisensäure:



Es entsteht wieder Eisen(III)-hydroxyd, und der Vorgang beginnt von neuem. Das Orthoferrihydroxyd ist demnach ein Red-Ox-Katalysator (Überträger), ein „anorganisches Ferment“ in der Bredigschen Ausdrucksweise⁷⁾.

Es erscheint zunächst merkwürdig, daß die katalytischen Fähigkeiten des dreiwertigen Eisens gerade im heterogenen System ganz ausgezeichnet sind, während Fe^{+++} -Ionen nach A. S. Loevenhart und J. H. Kastle⁸⁾ sowie nach H. Wieland und W. Franke⁹⁾ keine oder keine nennenswerte Wirkung gegenüber $HCOOH - H_2O_2$ zeigen. Berücksichtigt man jedoch, daß das Wesen unseres Katalysators auf aktiven Wasserstoffen beruht, so wird man verstehen, daß solche aktiven Wasserstoffe speziell dort zu finden sein werden, wo an das Fe-Atom gebundene OH-Gruppen vorhanden sind. Diesen Anforderungen entsprechen nun in erster Linie die festen amorphen Eisen(III)-hydroxyde, besonders im lufttrocknen Zustand. Feuchte Gele sind auch wirksam, jedoch weniger stabil und altern mit der Zeit deutlich, wobei entweder Entwässerung eintritt¹⁰⁾, oder die OH-Gruppen in inaktive Ol-Gruppen und schließlich in Sauerstoffbrücken mit komplex gebundenem Wasser übergehen¹¹⁾. Versuche, welche in diesem Zusammenhang mit dem Goethit $(\alpha-Fe_2O_3 \cdot H_2O)_n$ ausgeführt wurden, zeigten, daß dieser keine katalytischen Eigenschaften hat (Tab. 2). Trotz seiner leichten Peptisation zu einem prächtigen grünlich-gelben Sol (0.07 g Fe_2O_3 im l) findet keine Oxydation der Ameisensäure statt, da ihm die aktiven Wasserstoffe fehlen. Nach Krause u. Mitarbeitern ist der „fertige“ Goethit kein Hydroxyd, sondern ein polymeres Eisen(III)-oxyd-monohydrat, ein vielkerniger Komplex mit Wassermolekülen in stark komplexer Bindung¹²⁾.

Das Verhalten des Goethits ist insofern lehrreich, als es beweist, daß der Zerteilungsgrad allein nicht maßgebend für die Katalyse ist¹³⁾. A posteriori kann dieser Faktor natürlich große Bedeutung haben, wenn a priori ein mit aktiven Wasserstoffen behaftetes Eisen(III)-hydroxyd vorliegt. So

⁷⁾ G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

⁸⁾ Amer. chem. Journ., **29**, 397 [1903].

⁹⁾ A. **457**, 1 [1927].

¹⁰⁾ Entspricht der $\alpha-Fe_2O_3$ -Alterung.

¹¹⁾ Betrifft die Goethit-Alderung.

¹²⁾ vergl. A. Krause, Kolloid-Ztschr., **75**, 288 [1936].

¹³⁾ vergl. darüber auch Fußn. 1.

konnten A. Krause u. S. Krzyżański¹⁴⁾ zeigen, daß die Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung durch gepulvertes Orthohydroxyd größer ist als bei Verwendung großer Brocken. Demgemäß müßten die feinzerteilten hydrophilen Eisen(III)-hydroxyd-Hydrosole vom Orthohydroxyd-Typus besonders aktiv sein¹⁵⁾, vorausgesetzt, daß die Aktivität der betr. Wasserstoffe nicht durch Nebenumstände ungünstig beeinträchtigt wird, z. B. durch Alterungserscheinungen oder das Milieu (Komplexbildung, p_{H} usw.), sowie durch die Herstellungsweise der Hydrosole¹⁶⁾. Man erhält diese meist durch Peptisation oder durch Hydrolyse, d. h. im sauren Milieu, und H^+ -Ionen sind für die aktiven Wasserstoffe nicht günstig¹⁷⁾. Auch das Orthohydroxyd-Trocken-Gel wirkt bei Anwesenheit von Säure schwächer, jedoch immer noch stark genug, um sich mit H_2O_2 umzusetzen und die Ameisensäure zu oxydieren. Seine Vorzüge kommen darin zur Geltung, daß es gegen äußere Einflüsse recht stabil ist, und demgemäß seine aktiven Wasserstoffe nicht so leicht desaktiviert oder gar vernichtet werden können. Diese würden erst bei vollständiger Auflösung des Orthohydroxyds verschwinden. In unserem Reaktionsgemisch $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ (Tab. 1) war die Löslichkeit des Orthohydroxyds sehr gering; die Rhodanid-Probe ergab nur schwach positiven Befund. Nach 10—11 Stdn. waren bei noch etwa $\frac{1}{5}$ vorhandener HCOOH -Menge keine Ferri-Ionen mehr nachweisbar. Oxydiert man eine $n_{/200}$ - HCOOH unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, so findet man überhaupt keine Fe^{+++} -Ionen. Die Anwesenheit von Ferri-Ionen ist also für den Oxydationsprozeß ohne Bedeutung¹⁸⁾. Diese Feststellung ist sehr wichtig, da damit der mögliche Einwand fortfällt, es könnten aus den Ferri-Ionen durch Reduktion mit H_2O_2 Ferro-Ionen entstehen¹⁹⁾, durch welche die Reaktion ausgelöst würde.

Ferro-Ionen wirken, wie Wieland und Franke²⁰⁾ gezeigt haben, tatsächlich stark, jedoch nur so lange, bis das zweiwertige Eisen in Fe^{+++} -Ionen übergegangen ist. Damit kommt die Oxydation der Ameisensäure zum Stillstand. Es ist möglich, daß in ihrem Verlauf zunächst eine Eisen(II)-peroxyd-Verbindung²¹⁾ entsteht, welche, infolge Hydrierung durch die Ameisensäure in Eisen(II)-salz zurückverwandelt, den Vorgang von neuem

¹⁴⁾ A. Krause u. S. Krzyżański, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **227**, 417 [1936].

¹⁵⁾ vergl. die diesbezügliche Auffassung von I. Teletow, E. A. Alexejewa u. W. M. Ssimonowa, Ukrain. chem. Journ. **6**, 61 bzw. 75 [1933] und die Diskussion von A. Simon u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 129 [1936].

¹⁶⁾ Nach G. Bredig u. Müller v. Berneck, Ztschr. physik. Chem. **31**, 270 [1899] ist die Wirkung der Kolloidlösungen schwach; vergl. dagegen I. Teletow u. Mitarbb., Fußn. 15.

¹⁷⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, l. c. Aus den Untersuchungen von A. Simon, W. Haufe, Th. Reetz u. R. Preisler (Fußn. 15) geht ebenfalls hervor, daß eine hydrolyisierende $\text{Fe}(\text{III})$ -salz-Lösung steigender p_{H} eine H_2O_2 -Lösung zunehmend stärker zersetzt, während eine genügend angesäuerte Ferrisalz-Lösung diese Fähigkeit nicht besitzt. Eine hydrolysefreie Ferrisalz-Lösung enthält nämlich keine mit OH-Gruppen behafteten Moleküle und demnach keine aktiven Wasserstoffe; siehe Fußn. 2.

¹⁸⁾ vergl. H. Wieland u. W. Franke, l. c.

¹⁹⁾ In der Auffassung von A. Simon u. Mitarbb., Fußn. 15 und frühere Arbeiten.

²⁰⁾ l. c.

²¹⁾ Die Existenz einer solchen Verbindung haben bereits S. Goldschmidt u. S. Pauncz, A. **502**, 1 [1933] gelegentlich anderer Untersuchungen vermutet. Vergl. W. Manchot u. J. Herzog, B. **33**, 1742 [1900] u. a.

einleiten könnte. Auf längere Zeit lassen sich allerdings die Ferro-Ionen vor dem Übergang in Fe^{3+} nicht schützen, offenbar wegen leichter Umlagerung von Eisen(II)-peroxydsalz zu Eisen(III)-salz. Zweiwertiges Eisen wirkt also nur induzierend²²⁾.

Wenn damit bewiesen ist, daß im System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ das dreiwertige Eisen in Form von festem Eisen(III)-hydroxyd den Fe^{2+} -Ionen überlegen ist, so darf nicht vergessen werden, daß es dabei weniger auf das dreiwertige Eisen, sondern vielmehr auf die aktiven Wasserstoffe ankommt. Nach dieser Auffassung könnten natürlich auch andere Metalle, falls sie nicht hemmend wirken, die Rolle des Eisens übernehmen. Nun haben aber unsere früheren Untersuchungen²³⁾ gezeigt, daß die meisten amphoteren Metalloxyd-Wasser-Verbindungen keine Metallhydroxyde, sondern, ähnlich wie der Goethit, Oxydhydrate sind und demnach auch keine aktiven Wasserstoffe haben. Die an sich merkwürdige Sonderstellung der Eisenhydroxyde unter den Oxydhydraten erinnert an die besondere biologische Bedeutung des Eisens unter den Metallen. Dabei rücken die Hydroxyde des dreiwertigen Eisens in den Vordergrund, da letzteres bedeutend stabiler ist als die anderswertigen Stufen dieses Elements.

85. Alfons Krause und Z. Ernst: Die Oxydation von KJ mit H_2O_2 in Gegenwart von Eisen(III)-hydroxyden. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XXXII. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 27. Januar 1937.)

Die Reaktion zwischen H_2O_2 und KJ ist bekanntlich von dem pH der Lösung abhängig; in saurem Milieu verläuft sie schnell, bei neutraler Reaktion dagegen findet keine oder sehr geringe Jod-Ausscheidung statt²⁾. Im letzten Falle wird die Jod-Ausscheidung durch Ferro-Ionen sehr beschleunigt, worüber bereits genauere Untersuchungen vorliegen, die sich besonders mit der Bestimmung der Aktivierungszahlen und des Chemismus der Reaktion beschäftigen³⁾.

In einer Reihe von Untersuchungen von A. Krause und Mitarbeitern⁴⁾ konnte gezeigt werden, daß auch das dreiwertige Eisen in Form von festem Eisen(III)-hydroxyd Oxydationsprozesse mit H_2O_2 beschleunigen kann, was mit der Existenz von aktivem Wasserstoff im Eisen(III)-hydroxyd-Molekül und der Bildung einer Eisen(III)-peroxyd-Verbindung zusammenhängt.

²²⁾ H. Wieland u. W. Franke, l. c.; H. Wieland, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, Stuttgart 1933, S. 80ff.

²³⁾ vergl. A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 18 [1935].

¹⁾ XXXI. Mitteil. vergl. A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937].

²⁾ vergl. Abegg, Handb. d. anorgan. Chemie, II. Bd., 1. Abt., 95 [1908].

³⁾ J. Schönbein, Journ. prakt. Chem. [1] **79**, 65 [1860]; D. R. Hale, Journ. phys. Chem. **33**, 1633 [1929]; W. Manchot u. H. Schmid, B. **65**, 98 [1932]; W. Manchot u. W. Pflaum, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 1 [1933]; vergl. Abegg, Handb. d. anorgan. Chemie. 4. Bd., 3. Abt., 2. Tl. B, Lfg. 3, 689ff. [1935].

⁴⁾ vergl. Fußn. 1, ferner A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1982 [1936].