

### 302. Alfons Krause und Z. Jankowski: Amorphes Eisen III-hydroxyd als anorganisches „Oxydationsferment“. Die katalysierte Oxydation der Essigsäure und anderer aliphatischer Säuren mit $H_2O_2$ und ihre Verbrennung zu $CO_2$ bei $20^0$ . Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXXIII. Mitteil.<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 3. Juli 1937.)

Nachdem wir die peroxydativen Eigenschaften des röntgenographisch amorphen Orthoferrihydroxyds erkannt und durch dessen Vermittlung die Ameisensäure mit  $H_2O_2$  bei  $20^0$  oxydiert hatten<sup>2)</sup>, gingen wir dazu über, die Wirksamkeit unseres Red-Ox-Katalysators (Überträgers) an anderen aliphatischen Säuren zu erproben. Wir verwendeten für unsere Versuche einfache aliphatische Säuren sowie einige Oxysäuren, und zwar Essigsäure, Isovaleriansäure, Oxalsäure, Milchsäure und *d*-Weinsäure. Unsere Aufmerksamkeit wandten wir speziell der Essigsäure zu, welche unter den genannten Säuren zweifellos mit am schwersten oxydierbar ist.

#### Oxydation der Essigsäure.

Am Beispiel der Essigsäure untersuchten wir eingehend die peroxydative Wirkung des Orthohydroxyds. Es wurden 100 ccm einer etwa  $n_{/100}$ - $CH_3COOH$  und 100 cm etwa 0.6-proz.  $H_2O_2$  vermischt und im Ostwaldschen Thermostaten bei  $20^0$  gehalten. Nach Entnahme einer 20-ccm-Probe, welche mit  $n_{/50}$ -NaOH gegen Phenolphthalein titriert wurde, gaben wir 0.2 g lufttrocknes, gut gepulvertes Orthoferrihydroxyd<sup>3)</sup> hinzu, rührten einige Male um und ließen das Reaktionsgemisch ruhig bis zu Ende des Versuches im Thermostaten stehen<sup>4)</sup>. Nach 7 bis 9 Stdn. und nachher ungefähr alle 10 bis 14 Stdn. wurde je eine 20-ccm-Probe abpipettiert und wie oben titriert. Infolge der langen Dauer der Oxydation mußte die Zufuhr von Wasserstoffperoxyd öfters erneuert werden, da sonst die Reaktion bald zum Stillstand kam. Um das Reaktionsgemisch nicht allzu sehr zu verdünnen, fügten wir je 1 ccm 10-proz.  $H_2O_2$  ohne umzurühren hinzu, und zwar 2-mal innerhalb von 24 Stdn., jedesmal nach Entnahme der zu titrierenden 20-ccm-Probe zu den in Tab. I angegebenen Stundenzahlen<sup>5)</sup>. Auf diese Weise konnte die vollständige Oxydation der Essigsäure bei  $20^0$  bewerkstelligt werden (Tab. I). Das war in der Tat sehr überraschend, da die Essigsäure in dieser Hinsicht als sehr widerstandsfähig bekannt ist, und sogar die stärksten Oxydationsmittel selbst bei höherer Temperatur nur schwache Wirkung zeigen<sup>6)</sup>. Allerdings dauerte

<sup>1)</sup> XXXII. Mitteil. vergl. A. Krause u. Z. Ernst, B. **70**, 443 [1937].

<sup>2)</sup> A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937].

<sup>3)</sup> Über Herstellung des amorphen Orthoferrihydroxyds s. Fußn. 2.

<sup>4)</sup> Betr. näherer Einzelheiten vergl. XXXI. Mitteil.: B. **70**, 439 [1937], Fußn. 2.

<sup>5)</sup> Auch die Blindprobe bekam zu den gleichen Zeiten 1 ccm 10-proz.  $H_2O_2$ , die Sorptionsprobe dagegen immer 1 ccm Wasser.

<sup>6)</sup> M. Berthelot, Bull. Soc. chim. France **8**, 392 [1867]; C. Moritz u. R. Wolfenstein, B. **32**, 2534 [1899]; H. Basset, Chem. News **79**, 157 [1899]; F. G. Hopkins u. S. W. Cole, Proc. Roy. Soc. London **68**, 21 [1901]; W. Denis, Amer. chem. Journ. **38**, 572 [1907]; H. Wieland, A. Winkler, A. **431**, 301 [1923]; H. Adkins u. B. H. Nissen, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 130 [1924]; M. Polonovski, Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 576 [1924]; F. J. Witzemann, Journ. biol. Chem. **107**, 475 [1934]; G. Giacomello, Gazz. chim. Ital. **64**, 968 [1934].

die vollständige Oxydation der  $n/_{200}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$  bei 0.2 g Orthohydroxyd etwa 105 Stdn. Das Eisenhydroxyd wirkt in seiner Eigenschaft als Katalysator zwar langsam, aber stetig und mit fast unverminderter Energie. Es gelang uns sogar, wie Tab. 2 zeigt, eine  $n/_{20}$ -Essigsäure vollständig zu oxydieren, allerdings war hierzu die Zeit von mehr als 30 Tagen erforderlich.

Tabelle 1.

0.2 g Orthohydroxyd + 90 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 90 ccm etwa  $n/_{100}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  
 $t = 20^\circ$ ; 20 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/_{50}$ -NaOH

Zeit in Stdn.	Oxydation	Sorption	Blindprobe	Zeit in Stdn.	Oxydation	Sorption	Blindprobe
$a_0 \rightarrow$	5.01	4.90	4.96	$a_0 \rightarrow$	5.55	5.50	5.63
7	3.22	3.94	4.93	9	3.55	4.63	5.56
21	2.36	3.79	4.90	23	2.69	4.32	5.52
31	2.03	3.68	4.85	33	2.42	4.30	5.45
45	1.56	3.59	4.84	47	1.84	4.22	5.40
55	1.16	3.61	4.79	57	1.42	3.94	5.40
69	0.86	3.57	4.76	71	0.94	3.83	5.45
79	0.59	3.36	4.74	81	0.63	3.75	5.40
93	0.28	3.04	4.71	95	0.37	3.60	5.32
103	0.11	2.90	4.66	105	0.18	3.53	5.24

Anm. zu Tab. 1. Das leichte Abfallen der Blindproben ist durch die öftere Zugabe von je 1 ccm 10-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  verursacht.

Tabelle 2.

0.2 g Orthohydroxyd + 95 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 95 ccm etwa  $n/_{10}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  
 $t = 20^\circ$ ; 10 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/_{50}$ -NaOH.

Zeit in Stdn.	Oxydation	Sorption	Blindprobe	Anmerkung
$a_0 \rightarrow$	24.68	24.72	24.73	In verkürzter Form wiedergegeben; insgesamt wurden 16 10-ccm-Proben titriert und 39-mal 1 ccm 10-proz. $\text{H}_2\text{O}_2$ hinzugefügt.
23	22.03	23.87	24.61	
119	18.51	22.99	23.82	
287	11.15	21.55	22.47	
599	2.65	19.75	20.33	
719	0.78	18.85	19.13	
791	0.34	18.23	18.73	

Die ausgezeichnete Wirksamkeit unseres Überträgers kam auch noch dadurch besonders zum Ausdruck, daß man mit der gleichen Orthohydroxydmenge immer neue, beliebig viele Portionen  $n/_{200}$ -Essigsäure oxydieren konnte. Zu diesem Zweck gossen wir nach vollständiger Oxydation die restliche Flüssigkeit vorsichtig und möglichst vollständig ab und beschickten den Bodenkörper mit einer neuen Ladung 100 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 100 ccm  $n/_{100}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ . In Tab. 3 ist die Oxydation des dritten und vierten Aufgusses wiedergegeben. Der Oxydationsverlauf entspricht einer Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten sind von der Größenordnung  $10^{-2}$  (Zeit in Stdn.), also ganz bedeutend kleiner als die bei der Oxydation der Ameisensäure ermittelten Werte. Die „Ermüdung“ des Katalysators im vierten Aufguß ist gering.

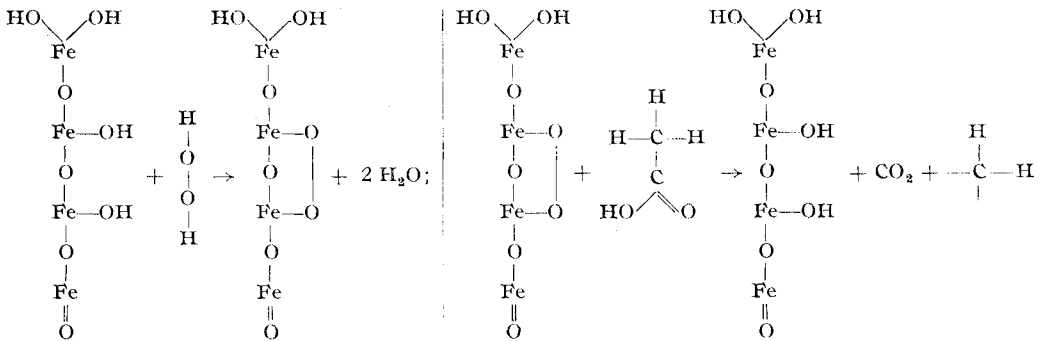
Tabelle 3.

0.2 g Orthohydroxyd + 90 ccm 0.6-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 90 ccm etwa n/100-CH<sub>3</sub>COOH.  
t = 20°. 20 ccm Lösung = a<sub>0</sub> ccm n/50-NaOH.

Zeit in Stdn.	Dritter Aufguß				Vierter Aufguß			
	Oxy- dation	Sorption	Blind- probe	K. 10 <sup>2</sup>	Oxy- dation	Sorption	Blind- probe	K. 10 <sup>2</sup>
a <sub>0</sub> →	5.01	4.95	4.97	—	4.97	4.94	4.92	—
24	3.74	4.81	4.90	0.98	4.02	4.79	4.92	0.73
48	3.06	4.75	4.81	0.80	3.42	4.70	4.90	0.63
72	2.25	4.68	4.79	0.86	2.68	4.58	4.78	0.62
96	1.65	4.60	4.74	0.84	1.96	4.47	4.70	0.65
120	0.93	4.55	4.68	0.94	1.27	4.40	4.68	0.78
144	0.47	4.43	4.63	—	0.62	4.33	4.68	—
168	0.18	4.35	4.60	—	0.27	4.22	4.64	—
192	0.09	4.26	4.55	—	—	—	—	—
216	0.02	4.04	4.49	—	—	—	—	—

Anm. zu Tab. 3. Je 1 ccm 10-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde außer zu den angegebenen Stundenzeiten noch wie folgt hinzugefügt: Nach 10, 34, 58, 82, 106, 130, 178 und 202 Stdn. Die Lösungen wurden dadurch ein wenig verdünnter. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten geschah unter Mitberücksichtigung der Werte für Sorption und Blindproben.

Das Orthohydroxyd verdankt seine peroxydativen Eigenschaften dem Umstand, daß die in den OH-Gruppen seiner Moleküle vorhandenen Wasserstoffe, die übrigens durch Silber austauschbar sind, ein hohes elektrisches Potential besitzen und demgemäß hydrierend auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wirken können. Das dadurch entstehende Fe III-peroxyd ist durch ein hohes Oxydationspotential gekennzeichnet und wirkt stark dehydrierend auf organische Stoffe, wodurch diese oxydiert werden. Das Fe III-peroxyd geht dabei, wie folgende Gleichungen zeigen, in Fe III-hydroxyd über, so daß der Vorgang von neuem beginnen kann; die Reaktionskette bricht nicht ab<sup>7)</sup>.



Das erwähnte Fe III-peroxyd wirkt besonders stark auf die Carboxylgruppe ein, welche, ihres Wasserstoffes entledigt, in CO<sub>2</sub> übergeht<sup>8)</sup>. Es ist

<sup>7)</sup> vergl. besonders auch Fußn. 2.

<sup>8)</sup> Die Bildung von CO<sub>2</sub> wurde qualitativ mit Barytwasser in einer geeigneten Apparatur speziell nachgewiesen. CO<sub>2</sub> entsteht gleich zu Anfang der Essigsäure-Oxydation. In der Blindprobe und Sorptionsprobe war natürlich kein CO<sub>2</sub> als BaCO<sub>3</sub>-Niederschlag festzustellen.

möglich, daß der betreffende Wasserstoff während seiner Wanderung zum Radikal wegoxydiert (abgefangen) wird. Unser „Ferment“ scheint also im gewissen Sinne „Carboxylase“-Eigenschaften zu haben. Infolge Bildung von  $\text{CO}_2$  wird natürlich das Methylradikal losgelöst und einer weiteren Dehydrierung ausgesetzt. So kann auf diesem Wege, offenbar infolge Sauerstoff-Anlagerung (an Methylen) oder auch unter dem hydratisierenden Einfluß des Wassers und weiterer Dehydrierung Formaldehyd entstehen, dessen Bildung wir positiv nachweisen konnten<sup>9)</sup>. Letzterer (bzw. sein Hydrat) kann zu Ameisensäure und diese weiter zu  $\text{CO}_2$  dehydriert werden, so daß also die vollständige Oxydation zu  $\text{CO}_2$  erreicht wird.

Gleichzeitig mit der Oxydation der Essigsäure macht sich auch eine deutliche Sorption der Säure durch das Fe III-hydroxyd bemerkbar, die anfangs sogar recht bedeutend ist (Tab. 1). Die Sorption spielt hier eine wichtige Rolle, indem sie den Transport der zu oxydierenden Essigsäuremoleküle bzw. der Ionen an die Oberfläche des Katalysators vermittelt, wo diese ihre ursprüngliche Beweglichkeit einbüßen, so daß unter derart dissoziationswidrigen Bedingungen mehr Pseudosäuremoleküle vorübergehend an der Oberfläche entstehen können. Möglicherweise bilden sich auch Assoziationsprodukte. Auf diese Weise wird die Carboxylgruppe dehydrierbar, wogegen das  $\text{H}^+$ -Ion kaum dazu neigen würde. Für diese im heterogenen System sich abspielenden Reaktionen sind  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen unnötig. In der  $n_{/200}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$  war die Rhodanidreaktion in sämtlichen Proben und zu allen Zeiten völlig negativ. Maßgebend sind, wie bereits erwähnt, die aktiven Wasserstoffe, die im Trockengel vorhanden sind. Mit der Menge desselben wächst natürlich die Anzahl der Orthohydroxydmoleküle und damit die der OH-Gruppen und der aktiven Wasserstoffe; der Oxydationsprozeß verläuft also schneller (Tab. 4). Immerhin ist aber die benötigte Orthohydroxydmenge

Tabelle 4.

0.8 g Orthohydroxyd + 90 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 90 ccm etwa  $n_{/100}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  
 $t = 20^\circ$ ; 20 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n_{/50}$ -NaOH.

Zeit in Stdn.	Oxydation	Sorption	Blindprobe
$a_0 \rightarrow$	5.35	5.35	5.37
4	2.76	4.02	5.32
8	2.01	3.61	5.30
12	1.62	3.51	5.27
24	1.22	3.25	5.26
28	0.98	3.00	5.25
32	0.77	2.87	5.10

im Verhältnis zur Substratmenge groß. Es ist jedoch zu bedenken, daß es sich hier um eine Katalyse im makroheterogenen System handelt. Man kann nicht verlangen, daß alle Orthohydroxydmoleküle des Bodenkörpers wie im gelösten Zustand reagieren. Natürlich wäre der Katalysator bedeutend

<sup>9)</sup> Nach der von Rimini angegebenen und von Schryver modifizierten Probe mit Phenylhydrazin-hydrochlorid, Kaliumferricyanid und  $\text{HCl}$ ; vergl. Näheres bei L. Rosenthaler, Der Nachweis der organischen Verbindungen, Stuttgart 1923, S. 127.

wirksamer, wenn man z. B. das Hydroxyd ohne Nachteil kolloid in Lösung bringen könnte. Im festen Zustand können während der Reaktion nicht alle Orthohydroxydmoleküle voll zur Geltung kommen, obschon das amorphe feste Fe III-hydroxyd relativ gut zerteilt ist, und zwar trotz seiner großen scheinbaren Dichte, welche fast noch einmal so groß ist wie die der gelben künstlichen krystallinen Fe III-hydroxyde. Die Zerteilung des Orthohydroxyds ist eine innere, da infolge des amorphen Röntgenogramms seine Moleküle meist im ungeordneten oder wenig geordneten Zustande vorhanden sein müssen. Es liegt hier ein gutes Beispiel eines kompaktdispersen Stoffes vor<sup>10)</sup>. Diese Eigenschaften des Orthohydroxyds haben wir gelegentlich früherer Untersuchungen mit der Größe der Primär- und Sekundärteilchen in Verbindung gebracht<sup>11)</sup>. Seine amorphen Primärteilchen sind sehr klein, die Polyone (vielleicht ein ganzer Brocken) aber groß. Die nicht kompakten gelben Metahydroxyde bestehen dagegen aus verhältnismäßig großen kristallinen Primärteilchen, aber kleinen Polyonen, die einer guten äußeren Zerteilung der räumigen Hydrate entsprechen. Die innere Zerteilung dürfte in solchen Fällen eine ganz individuelle sein. Die Güte des Katalysators kann natürlich sehr von der Art der Zerteilung abhängen, obwohl eine gut zerteilte Substanz an und für sich noch kein Katalysator zu sein braucht. Es gibt z. B. röntgenographisch amorphes Eisen III-oxxydhydrat, welches schlecht katalysiert, sowie andererseits krystalline Produkte, welche entweder sehr aktiv sind oder auch völlig inaktiv sein können<sup>12)</sup>. Maßgebend sind hier die „aktiven Stellen“ bzw. die chemische Konstitution des Krystallgitters oder des amorphen Zustandes.

#### Oxydation der Isovaleriansäure, Oxalsäure, Milchsäure und *d*-Weinsäure.

Auch diese Säuren lassen sich mit  $H_2O_2$  in Gegenwart von amorphem Fe III-hydroxyd als Katalysator zu  $CO_2$  oxydieren, wovon wir uns durch spezielle qualitative Versuche überzeugten. Da die genauen quantitativen Versuchsbedingungen bereits bei der katalysierten Oxydation der Essigsäure besprochen wurden, so verzichteten wir auf eine Wiederholung. Es mag nur darauf hingewiesen werden, daß die Isovaleriansäure sehr schwer oxydierbar ist, was bereits H. D. Dakin<sup>13)</sup> gelegentlich anderer Versuche festgestellt hat. Ferner beobachteten wir, daß dabei das Orthohydroxyd in geringen Mengen, offenbar unter Komplexbildung in Lösung ging, so daß der Verlauf der Oxydation auch von diesen Bestandteilen beeinflußt sein konnte. In dieser Beziehung waren die Verhältnisse bei der Oxydation der *d*-Weinsäure sehr ähnlich. Ganz ungeeignet für eine Untersuchung im heterogenen System erwies sich die Oxalsäure, welche in verhältnismäßig kurzer Zeit das Fe III-hydroxyd vollständig löste. Sogar die sonst schwer löslichen krystallinen Goethitpräparate machten in dieser Beziehung keine Ausnahme<sup>14)</sup>. Die

<sup>10)</sup> In der Ausdrucksweise H. W. Kohlschüters. Wir möchten darauf hinweisen, daß nicht nur die sog. pseudomorphen Hydroxyde kompaktdispers sind; vergl. H. W. Kohlschütter u. H. Nitschmann, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **229**, 45 [1936].

<sup>11)</sup> A. Krause u. H. Krach, *B.* **69**, 2709 [1936], sowie frühere Arbeiten.

<sup>12)</sup> A. Krause u. D. Kaniowska, *B.* **69**, 1985 ff. [1936].

<sup>13)</sup> *Journ. biol. Chem.* **4**, 227 [1908].

<sup>14)</sup> Nach Versuchen von Z. Alaszewska im hiesigen Institut.

gelben Lösungen schieden nach einigen Tagen am Licht goldgelbe Krystalle von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -oxalat aus.

Ganz normal dagegen verlief die Oxydation der Milchsäure, indem keine  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen in der Lösung während der ganzen Versuchsdauer auffindbar waren. Nur die Sorption war hier verhältnismäßig stark. Die einzelnen Ergebnisse findet man in den Tabellen 5, 6 und 7, die in verkürzter Form wiedergegeben sind<sup>15)</sup>.

Tabelle 5.

0.2 g Orthohydroxyd + 90 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 90 ccm etwa  $n/_{100}$ -Isovaleriansäure.  
 $t = 20^\circ$ ; 20 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/_{50}$ -NaOH.

Zeit in Stdn.	Oxydation	Sorption	Blindprobe
$a_0 \rightarrow$	6.18	6.16	6.18
32	4.23	4.89	5.77
142	2.23	4.28	5.47
238	0.38	3.80	5.16
324	0.00	3.26	4.98

Insgesamt wurden elf 20-ccm-Proben titriert und 26-mal je 1 ccm 10-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugefügt. Die Blindprobe fällt daher ziemlich stark ab.

Tabelle 6.

0.2 g Orthohydroxyd + 90 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 90 ccm etwa  $n/_{100}$ -*d*-Weinsäure.  
 $t = 20^\circ$ ; 20 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/_{50}$ -NaOH.

Zeit in Stdn.	Oxydation	Sorption	Blindprobe
$a_0 \rightarrow$	4.99	5.07	4.87
8	2.67	3.21	4.81
56	0.80	2.29	4.48
152	0.23	1.77	4.04
200	0.00	1.69	3.75

Insgesamt wurden neun 20-ccm-Proben titriert und 15-mal je 1 ccm 10-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugefügt.

Tabelle 7.

0.2 g Orthohydroxyd + 90 ccm 0.6-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 90 ccm etwa  $n/_{100}$ -Milchsäure.  
 $t = 20^\circ$ ; 20 ccm Lösung =  $a_0$  ccm  $n/_{50}$ -NaOH.

Zeit in Stdn.	Oxydation	Sorption	Blindprobe
$a_0 \rightarrow$	5.10	5.16	5.16
7	3.51	4.26	5.07
55	1.30	3.85	4.95
79	0.56	3.35	4.93
103	0.09	2.79	4.91

In verkürzter Form wiedergegeben; insgesamt wurden zehn 20-ccm-Proben titriert und 8-mal je 1 ccm 10-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben.

<sup>15)</sup> Originaltabellen vergl. Z. Jankowski, Diplomarbeit 1937.