

**111. Alfons Krause: Die katalysierte Oxydation der Ameisensäure mit Nitrit-Sauerstoff bei 20° in Gegenwart von aus Metallhydroxyden bestehenden Einstoff- und Mehrstoffkatalysatoren. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (LI. Mitteil.\*); mitbearbeitet von Jadwiga Fularska).**

[Aus d. Institut für Anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]  
(Eingegangen am 23. Februar 1939.)

Die katalysierte Oxydation der Ameisensäure mit  $H_2O_2$  bei 20° ist bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen<sup>1)</sup>. Es wurden hierbei Einstoff- und Mehrstoff-Katalysatoren von amphoteren Metallhydroxyden verwendet<sup>2)</sup>. Besonders aktiv erwies sich in diesen Fällen ein Mischhydroxyd von röntgenographisch amorphem Orthoferrihydroxyd + Kupfer II-hydroxyd + Magnesiumhydroxyd, das sich durch eine ganz unerwartete Wirksamkeit hervortat<sup>3)</sup>). In diesem Zusammenhang erhob sich naturgemäß die Frage, ob diese Red-Ox-Katalysatoren auch zur Übertragung des Sauerstoffes anderer Aktoren sich eignen würden. Auf der Suche nach geeigneten Oxydantien fiel unsere Wahl auf den Nitrit-Sauerstoff. Als Einstoffkatalysatoren wurden für diese Versuche verschiedene röntgenographisch amorphe Eisen III-hydroxyde benutzt, deren Herstellung in früheren Arbeiten beschrieben<sup>3)</sup> ist. Wir verwendeten das gewöhnliche dunkelbraune, aus Ferrisalzlösungen gefällte Orthoferrihydroxyd, ferner das durch Heißpolymerisation daraus gewonnene Polyorthoferrihydroxyd sowie das orange-farbene (ziegelfarbene) Iso-Orthohydroxyd und sein Polymerisationsprodukt. Als Mehrstoffkatalysatoren wurden Fe III-Mg-Hydroxyde geprüft<sup>2)</sup>, ferner Dreihydroxyde, die sich aus den Hydroxyden des dreiwertigen Eisens, zweiwertigen Kupfers und des Magnesiums zusammensetzten und folgendermaßen erhalten wurden: Eine Mischung von 5 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  + 0.473 g  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  + 0.457 g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (Fe:Cu:Mg = 1:0.1:0.1) wurde in 100 ccm Wasser gelöst und bei etwa 20° mit einem geringen Überschuß von *n*-NaOH gefällt. Nach 3 Min. langem Rühren des Reaktionsgemisches wurde das Hydrogel schnell filtriert und solange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Färbung mit Phenolphthalein mehr gab und auch frei von den betreffenden Anionen war. Das dunkelbraune Gel trocknete in schwarzbraunen Brocken bei Zimmertemperatur an der Luft und wurde in gepulvertem Zustand als Katalysator benutzt. Ein anderes Dreihydroxyd wurde auf ähnliche Weise aus einem Salzgemisch von der Zusammensetzung Fe:Cu:Mg = 1:0.3:0.3 gewonnen und in unsere Untersuchungen miteinbezogen. Diese Mischhydroxyde zeigten ebenfalls ein amorphes Röntgendiagramm.

Die Ausführung der katalytischen Versuche gestaltete sich folgendermaßen: Ein Lösungsgemisch, bestehend aus 150 ccm 0.1-*n*. HCOOH + 150 ccm 0.4-*n*. NaNO<sub>2</sub> wurde bei 20° im Thermostaten mindestens ½ Stde. gehalten, worauf eine 10 ccm-Probe entnommen und zur Bestimmung der HCOOH-Anfangskonzentration mit *n*/<sub>50</sub>-NaOH und Phenolphthalein als Indicator titriert wurde. Wir fügten dann 0.4 g des betreffenden lufttrocknen Katalysators hinzu, wonach der in gleicher Lage verbleibende Erlenmeyerkolben

\*) L. Mitteil. vergl. A. Krause u. Mitarbb., B. 72, 161 [1939].

1) A. Krause u. Mitarbb., B. 71, 2392 [1938] u. frühere Arbeiten.

2) Vergl. Fußn. \*) sowie A. Krause u. A. Sobota, B. 71, 1296 [1938].

3) Die betr. Literatur s. bei A. Krause, Kolloid-Ztschr. 72, 18 [1935], sowie A. Krause u. D. Kaniowska, B. 69, 1982 [1936].

einige Male horizontal umgeschwenkt wurde. Auch während der Versuchsdauer ist das Reaktionsgemisch hin und wieder in gleicher Weise umzurühren, besonders die Blindprobe. Der Verlauf der Ameisensäure-Oxydation wurde durch Titration von jeweils entnommenen 10-ccm-Proben verfolgt. Ferner wurde die Bildung des als Oxydationsprodukt entstehenden  $\text{CO}_2$  in einer geeigneten Apparatur mit Barytwasser qualitativ festgestellt, und zwar in großen Mengen. Außer dem Hauptversuch wurden stets und gleichzeitig noch zwei weitere Proben angesetzt, nämlich eine Sorptionsprobe und eine Blindprobe (Nullprobe). Die Sorptionsprobe enthielt Ameisensäure (300 ccm) in entsprechender Verdünnung und den Katalysator, während die Blindprobe nur aus  $\text{HCOOH} + \text{NaNO}_2$  bestand. Die Ergebnisse finden sich in Tafel 1.

Tafel 1. Oxydation der Ameisensäure mit  $\text{NaNO}_2$ .

150 ccm etwa  $n_{/10}$ - $\text{HCOOH} + 150$  ccm etwa  $0.4-n$ .  $\text{NaNO}_2 \rightarrow 0.4$  g Katalysator.  $t = 20^\circ$ .  
10 ccm Lösung =  $\alpha_0$  ccm  $n_{/50}$ - $\text{NaOH}$ .

Zeit	m) Polyorthoferrihydroxyd		n) Dreihydroxyd Fe : Mg : Cu = 1 : 0.1 : 0.1		Blindprobe ohne Katalysator
	Oxydation	Sorption	Oxydation	Sorption	
$\alpha_0 \rightarrow$ . . . . .	20.3	20.5	25.0	25.7	24.7
200 Min. . . . .	18.3	20.2	22.6	24.5	24.4
400 „ . . . . .	17.3	20.0	20.2	24.3	24.4
24 Std. . . . .	16.7	19.9	18.1	24.5	24.0

Allgemein gesagt, ist die Geschwindigkeit der Ameisensäure-Oxydation mit Nitritsauerstoff nicht so groß wie mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Orthoferrihydroxyd wirkte schwach, nur die Sorption trat ziemlich stark hervor. Andere röntgenographisch amorphe Eisen-III-hydroxyde, wie Polyorthohydroxyd und Iso-Orthohydroxyd waren etwas besser, dagegen hatte das Polymerisationsprodukt des letzteren merkwürdigerweise keine Wirkung<sup>4)</sup>. Eisen-III-Magnesium-Hydroxyd, das im System  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  sich als guter Katalysator bewährt hatte<sup>2)</sup>, zeigte hier keinen besonderen Effekt. Ähnlich verhielt sich auch das Ferroferrit<sup>5)</sup>. Leistungsfähiger waren die Dreistoff-Katalysatoren, und zwar war das Mischhydroxyd Fe:Cu:Mg = 1:0.1:0.1 wirksamer als das mit dem Atomverhältnis 1:0.3:0.3. Umgekehrt aber ist letzteres der bessere Überträger bei der Oxydation der Ameisensäure mit Hydroperoxyd, wie aus einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung hervorgeht.\*)

Trotz einer deutlichen Selektivität der genannten Katalysatoren unterliegt es keinem Zweifel, daß es sich bei der Übertragung des Nitritsauerstoffs sicherlich auch um ein Red-Ox-System handelt, durch dessen Aufbau die Dehydrierung der Ameisensäure bezweckt wird. Die Dehydrierung wird offenbar durch die im Verlauf dieser Vorgänge auftretenden Peroxyverbindungen bewirkt. Diese Annahme ist deshalb wahrscheinlich, da bekanntlich Nitrite und Salpetrige Säure als Ausgangsmaterial für Perverbindungen dienen können, die in Gegenwart von so guten „Empfängern“ wie Ferrihydroxyd und Cuprihydroxyd um so leichter entstehen dürften. Besonders die im vorliegenden System sich geltend machende Promotorwirkung des

<sup>4)</sup> Es ist bemerkenswert, daß dieses röntgenographisch amorphe Polymerisationsprodukt des Iso-Orthohydroxyds die  $\text{HCOOH}$ -Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  sogar etwas besser katalysierte als gewöhnliches Orthoferrihydroxyd. Unveröffentlichte Versuche des hiesigen Instituts.

<sup>5)</sup> vergl. A. Krause u. Mitarbb., B. 71, 1038 [1938].

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  ist am besten mit der vorübergehenden Bildung von CuII-peroxyd-Verbindungen zu erklären, die, als Zwischenkatalysator eingeschaltet, die Geschwindigkeit der HCOOH-Oxydation (Dehydrierung) erhöhen\*). Die hierfür erforderliche EisenIII-peroxyd-Verbindung entsteht auf direktem Wege langsamer als durch Vermittlung des CuII-peroxyds<sup>6)</sup>.

In den aus  $\text{NaNO}_2$  und HCOOH bestehenden Reaktionsgemischen sind außer Salpetriger Säure Stickstoffoxyde vorhanden, die übrigens deutlich am Geruch erkennbar waren. Ihre Flüchtigkeit machte sich bei höherer Temperatur so stark bemerkbar, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der Ameisensäure bei  $37^\circ$  nicht größer war als bei  $20^\circ$ .

Während der HCOOH-Oxydation gehen die Salpetrige Säure und Stickstoffoxyde in niedere Stickoxyd-Verbindungen, in erster Linie wohl in NO über. Das ganze System ist aber in Wirklichkeit viel komplizierter, als es auf den ersten Blick scheinen möchte. Einmal sind die Reduktionsprodukte der Nitrite und Salpetrigen Säure infolge Isomeriemöglichkeiten zahlreich, zweitens können sie in Gegenwart organischer Stoffe — wie übrigens auch im vorliegenden Fall — zu weiteren, mannigfachen Veränderungen befähigt sein. In übersichtlicher Weise sind die dabei möglichen Umsetzungen — meist photochemische Prozesse — von Baudisch und Welo<sup>7)</sup> in einer besonderen Tafel veranschaulicht und näher besprochen worden.

Es ist natürlich möglich, daß unser Katalysator durch die genannten Reduktionsprodukte im Laufe der Zeit „blockiert“ wird, da diese mit ihm Komplexverbindungen bilden können. Das ist auch offenbar der Grund, weswegen die HCOOH-Oxydation mit Nitritsauerstoff verhältnismäßig langsam verläuft. Daß diese Reaktion wirklich „vergiftbar“ ist, geht aus ihrem Verhalten gegen  $\text{As}_2\text{O}_3$  hervor (Tafel 2).

Tafel 2. Hemmung der HCOOH-Oxydation durch  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Gegenwart von Dreihydroxyd-Katalysator, weiteres wie in Tafel 1, n).

Zeit	+ 10 ccm $\text{As}_2\text{O}_3$ (0.1 %)			+ 10 ccm $\text{H}_2\text{O}$ (Vergleichsprobe)	
	Oxydation	Sorption	Blindprobe	Oxydation	Sorption
$\alpha_0 \rightarrow$ .....	17.2	16.9	17.0	17.4	17.3
200 Min. ....	15.9	15.9	16.9	14.9	16.4
400 „ .....	15.8	15.9	17.0	13.3	16.5
24 Stdn. ....	14.7	15.9	16.5	12.9	16.5

Tafel 3. Oxydation der Ameisensäure mit  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HNO}_3$  in Gegenwart von Dreihydroxyd-Katalysator, weiteres wie in Tafel 1, n).

Zeit	150 ccm $n_{10}$ -HCOOH + 150 ccm 0.4-n. $\text{NaNO}_3$			150 ccm $n_{20}$ -HCOOH + 150 ccm $n_{20}$ - $\text{HNO}_3$		
	Oxydation	Sorption	Blindprobe	Oxydation	Sorption	Blindprobe
$\alpha_0 \rightarrow$ ....	23.9	24.1	24.0	24.0	24.0	23.9
200 Min. .	22.1	22.7	24.0	—	—	—
300 „ .	22.1	22.4	24.0	24.0	24.0	23.9
24 Stdn. .	21.7	22.1	23.9	24.0	24.0	23.9

<sup>6)</sup> vergl. darüber auch A. Krause, Roczniki Chem. **19**, 129 [1939].

<sup>7)</sup> O. Baudisch u. L. A. Welo, „Active Iron I“, Chem. Reviews **15**, 1 [1934].

Zum Schluß wurden Versuche über die Oxydierbarkeit der HCOOH mit Nitratsauerstoff und Salpetersäure durchgeführt. Sie verliefen in beiden Fällen ergebnislos (Tafel 3)<sup>8)</sup>. Die Salpetrige Säure erweist sich also als besseres Oxydationsmittel als die stabile, „sauerstoffgesättigte“ Salpetersäure, wobei wir bemerken möchten, daß die „übergeordnete Rolle“ der Salpetrigen Säure auch von anderen Beispielen her bekannt ist<sup>9)</sup>.

## 112. Alfons Krause: Die Aktivierung des röntgenographisch amorphen Eisen-III-hydroxyd-, „Ferments“ durch Spuren Cu(OH)<sub>2</sub>. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (LII. Mittel.\*); mitbearbeitet von Alicja Turowska und Ludwina Kwintkiewiczówna).

[Aus d. Institut f. Anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 23. Februar 1939.)

Mehrstoffkatalysatoren, die aus den Hydroxyden des dreiwertigen Eisens, zweiwertigen Kupfers und des Magnesiums bestehen, sind hochaktive anorganische Oxydationsfermente, welche sowohl Katalase- als auch Peroxydase-Eigenschaften besitzen<sup>1)</sup>.

Die nähere Untersuchung dieser Mischhydroxyde führte zu der Erkenntnis, daß es sich dabei um eine Aktivierung des an und für sich schon tätigen amorphen Orthoferrihydroxyds durch die beigemengten Fremdhydroxyde handelt, wobei die stärkste Promotorwirkung zweifellos dem Kupferhydroxyd zukommt.

Cu(OH)<sub>2</sub> oder wasserhaltiges CuO allein ist in kleinen Mengen praktisch wirkungslos. Fügt man aber diese kleinen Mengen dem Orthoferrihydroxyd hinzu, so wird letzteres ganz außerordentlich aktiviert. Es genügt sogar, wie in einer der letzten Abhandlungen gezeigt wurde<sup>2)</sup>, eine mechanische Beimengung von wasserhaltigem CuO (Merck oder Kahlbaum) zum lufttrocknen Orthoferrihydroxyd, um dessen Katalase- und Peroxydase-Wirkung beträchtlich zu steigern. Noch größer ist die Verstärkerwirkung, wenn kleine Mengen Cu(OH)<sub>2</sub> zusammen mit dem amorphen Ferrihydroxyd als Mischhydroxyd gefällt werden, worüber wir neuerdings berichtet haben<sup>1)</sup>. Auf diese Weise konnte bei 20° eine fast fünfzigfache Leistungsfähigkeit des Katalysators bei der HCOOH-Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzielt werden. Aus diesen Versuchen war zu entnehmen, daß bereits kleine Mengen Cu(OH)<sub>2</sub> für die Aktivierung genügen würden. Es waren Untersuchungen erforderlich, die die unterste Mengengrenze dieser Promotorwirkung erfassen sollten.

<sup>8)</sup> In den Außenlösungen dieser Reaktionsgemische sowie derjenigen mit NaNO<sub>2</sub> (auch der mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzten Proben) waren Fe<sup>III</sup>-Ionen deutlich nachweisbar. Daraus folgt, daß Fe<sup>III</sup>-Ionen für die katalysierte Oxydation mit Nitratsauerstoff, die eine „heterogene“ ist, keine Bedeutung haben.

<sup>9)</sup> vergl. W. Frankenburg: „Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen“, Leipzig 1937, S. 248.

\*) LI. Mittel. vergl. A. Krause u. J. Fularska, B. **72**, 634 [1939].

<sup>1)</sup> A. Krause u. Mitarbb., B. **72**, 161 [1939].

<sup>2)</sup> A. Krause, Roczniki Chem. **19**, 129 [1939]; vergl. ferner J. Rajewski, Diplomarbeit 1938 (hiesiges Institut), sowie A. Krause u. A. Sobota, B. **71**, 1296 [1938].