

- z_T function tabulated by Reid and Valbert⁹
 α coefficient of volume thermal expansion

REFERENCES

1. Jarym-Agaev N. L., Rudin V. J., Titova V. A., Kogan E. A.: *Ž. Fiz. Chim.* 35, 2283 (1961).
2. Jarym-Agaev N. L., Feodosev N. N., Skorykov K. G.: *Ž. Fiz. Chim.* 23, 1257 (1949).
3. Kauer E., Bittrich H. J.: *Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg* 7 (1), 12 (1965).
4. Gambill W. R.: *Chem. Eng.* 65, 137 (1958).
5. Pitzer K. S., Lippmann D. Z., Curl R. F., Huggings Ch. M., Petersen D. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3433 (1955).
6. Pitzer K. S., Curl R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2369 (1957).
7. Hougen O. A., Watson K. M., Ragatz R. A.: *Chemical Process Principles*, Part II. Wiley, New York 1959.
8. Yen L. C., Woods S. S.: *A.I.Ch.E.J.* 12, 95 (1966).
9. Reid R. C., Valbert J. R.: *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1, 292 (1962).
10. Novák J. P., Matouš J., Šobr J.: *Chem. průmysl* 20, 388 (1970).

Translated by J. Linek.

HETEROGENE KATALYSE DER LUMINOLLUMINESZENZ

J. KUBAL

*Institut für Kernforschung,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 8*

Eingegangen am 8. Dezember 1970

Die Oxydation des Luminols (3-Aminophthalsäurehydrazid) wird von zahlreichen anorganischen und organischen Substanzen aktiviert. Eine hervorstechende Wirkung weisen hier die Verbindungen mit komplex gebundenem Fe^{III} oder Cu^{II} auf. Die überwiegende Mehrheit dieser Aktivatoren wirkt in homogenen Lösungen. Vorläufig wurden zwei Fälle der sog. heterogenen Katalyse bei der Luminoloxydation verzeichnet. Von Thielert und Pfeiffer¹ und von Cook² wurde gefunden, daß verschiedene Phthalocyanine, insbesondere die Verbindung des Phthalocyanins mit zweiwertigem Eisen, welche nach Kristallisieren aus Anilin sechs seiner Moleküle bindet, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lumineszenzintensität bewirken. Sie machten auch darauf aufmerksam, daß auch das Salicylaldehydäthylendiimin-eisen(III)-chlorid eine ähnliche Wirkung ausübt.

Der Verlauf dieser Reaktionen wurde von Weber und Schultz³ untersucht. Sie fanden keine wesentlichen Abweichungen des Reaktionsverlaufs bei Verwendung von Aktivatoren und den dispergierten Verbindungen des Phthalocyanins mit Eisen. Bei der Kupfer(II)-verbindung des

Salicylaldehydäthylendiimins wiesen die Änderungen der Intensitäten mit der Zeit zwei Maxima auf.

In dieser Arbeit wird ein neues Beispiel der heterogenen Katalyse der Luminoloxydation unter Zuhilfenahme eines Katalysators⁴ mit einem Gehalt von drei anorganischen Hydroxiden, u. zw. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ beschrieben. Auch das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ als solches bewirkt eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids; durch das Kupfer(II)- und Magnesiumhydroxid wird diese Wirkung merklich aktiviert. Wie von Krause⁴ festgestellt wurde, weist das amorphe Gemisch dieser Hydroxide die maximale katalytische Wirksamkeit auf, falls diese gemeinsam mit Natriumhydroxid aus der Lösung löslicher Salze gefällt werden. Optimal wirkt ein solches Hydroxidgemisch, das nach der Fällung gewaschen, vom OH^- -Ionenüberschuß befreit, getrocknet und fein pulverisiert wurde und die Metalle im Gewichtsverhältnis von $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{Mg} = 1 : 0,31 : 0,22$ enthält.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Lumineszenzintensitäten in Abhängigkeit von der Zeit wurden mit Hilfe des bereits früher beschriebenen⁵ Luminophotometers gemessen. Die Luminolkonzentration in der Reaktionslösung betrug in allen Fällen $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Wasserstoffperoxidkonzentration gelangte in Grenzen von $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l zur Anwendung, die Alkalität wurde im Bereich von $5 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-1}$ mol/l NaOH geändert. Die Menge des pulverförmigen Katalysators, der das Gemisch der drei Hydroxide mit einer von Krause empfohlenen Zusammensetzung enthielt,

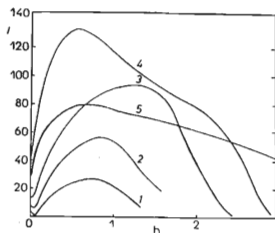


ABB. 1

Kinetische Lumineszenzkurven bei verschiedenen Wasserstoffperoxidkonzentrationen

Konzentration $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l Luminol, $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaOH; 5 mg Hydroxidgemisch auf 100 ml Lösung, Wasserstoffperoxidkonzentration 1 $5 \cdot 10^{-4}$, 2 $2 \cdot 10^{-3}$, 3 $1 \cdot 10^{-2}$, 4 $3 \cdot 10^{-2}$, 5 $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Zeit in Stunden, Lumineszenzintensität in Relativeinheiten.

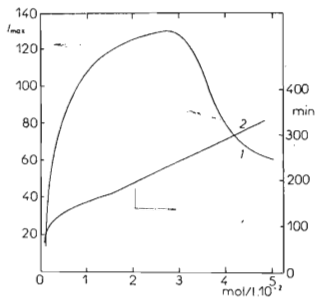


ABB. 2

Abhängigkeit der maximalen Lumineszenzintensität (Kurve 1) und die Abhängigkeit der Dauer des Absinkens von I_{max} auf 10% (Kurve 2) von der Wasserstoffperoxidkonzentration

wurde in Grenzen von 5–40 mg/100 ml überprüft. Das Volumen der Reaktionslösung betrug 100 ml. Gemessen wurde einerseits die maximale Relativintensität der Lumineszenz I_{\max} , andererseits die Summe der Lichtstärke ΣI , d.h. die während der Reaktion emittierte Lichtenergie, deren Relativmaßstab durch das Integral der Fläche unter der Lumineszenzkurve $I-t$ gegeben ist.

Der Luminollösung wurde vorerst eine Peroxidlösung zugegeben; die entstandene schwache Strahlung während einiger Minuten erlosch allmählich. Dann wurde eine gewogene Menge von pulverförmigem Katalysator in das Reaktionsmedium geschüttet; dieser wurde durch intensives Mischen mittels eines Elektromagnetmischapparats in dispergiertem Zustand erhalten. Die anfängliche Lichtemission sank bei Beginn zu einem kleinen Minimum, worauf die Intensität langsam anstieg, in der Zeitspanne von 15–40 Minuten das Maximum erreichte und weiter sehr langsam fiel. Die Emissionsdauer ist in diesem Fall im Vergleich mit den unter Einwirkung von homogen dispergierten Aktivatoren in Erscheinung tretenden Lumineszenzen sehr langandauernd und währt bei einigen Systemen fünf und mehr Stunden.

ERGEBNISSE

Die kinetischen Kurven, die den Verlauf der Luminollumineszenz in Gegenwart des pulverförmigen Hydroxidgemisches veranschaulichen, sind in Abb. 1–5 dargestellt. Es können wesentliche Abweichungen nicht nur von der Luminoloxydation unter Mitwirkung von Aktivatoren⁶ beobachtet werden, sondern die Unterschiede sind auch im Vergleich mit der heterogenen Katalyse dieser Reaktion unter Mitwirkung des Systems Eisen-Phthalocyanin und Kupfer-Salicylaldehydäthylendiimin³ erkennbar.

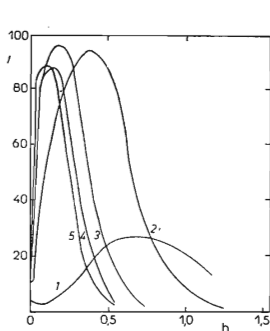


ABB. 3

Kinetische Lumineszenzkurven bei verschiedener Katalysatormenge

Luminolkonzentration und Alkalität wie in Abb. 1. Konzentration des H_2O_2 : $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Kurve 1–5, Katalysatormenge pro 100 ml: 5, 10, 20, 30 und 40 mg.

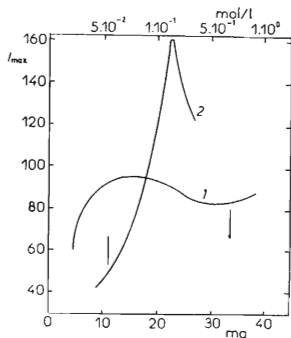


ABB. 4

Abhängigkeit des I_{\max} von der Katalysatormenge (Kurve 1) und von der Alkalität der Reaktionslösung (Kurve 2)

Aus der Abhängigkeit der Lichtemission von der Wasserstoffperoxidkonzentration in Abb. 1 ist das rapide Anwachsen der Maximalintensität und der Summe der ermittelten Lichtenergie ersichtlich. Die Maximalintensität wird für die gegebene Luminolkonzentration bei $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l H_2O_2 (Abb. 2, Kurve 1) erreicht, d.h. bei einem geringfügigen Molüberschuß an Wasserstoffperoxid. Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration verursacht eine Intensitätsverminderung unter gleichzeitiger Verlängerung der Lumineszenzdauer. Diese Verlängerung kann ungefähr auf die 25fache Lumineszenzdauer bei Phthalocyaninzusatz geschätzt werden.

Durch den Katalysator als solchen wird die Reaktion durch Zugabe in der sehr kleinen Menge von 5 mg/100 ml beschleunigt (Abb. 3). Die Gesamtänderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die maximal erreichte Lichtintensität gegeben ist, wird durch die Kurve 1 in Abb. 4 veranschaulicht. Wie durch den Vergleich der Flächen unter den Kurven auf den ersten Blick klar ist, vergrößert sich zuerst auch die Summe der ausgestrahlten Lichtenergie mit der Menge des Katalysators und vermindert sich gleichfalls mit dem Absinken des I_{max} . Weiter wird die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Alkalitätsänderung beeinflusst (Abb. 5). I_{max} steigt mit der Alkalität vorerst merklich an (Optimum bei $1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/l NaOH), die Summe der emittierten Energie verringert sich allerdings. Nach dem Erreichen der maximalen Lichtintensität folgt ein schnelles Absinken des Maximums sowie der Lumineszenzdauer (Abb. 4, Kurve 2).

Das untersuchte Hydroxidgemisch katalysiert die Luminoloxydation sehr wirkungsvoll. Seine bedeutsamen Merkmale bestehen in der merklich größeren Summe der emittierten Energie und in der auffallenden Verlängerung der Lumineszenzdauer gegenüber den bekannten Aktivierungszusätzen (Hämin, Kaliumhexacyanoferrat (III) u. ä.). Aus diesen Eigenschaften und weiter aus der Tatsache, daß die emittierte maximale Lichtintensität von der Menge des Katalysators nur wenig beeinflusst wird, kann geschlossen werden, daß es sich auch hier um eine tatsächliche Katalyse handelt.

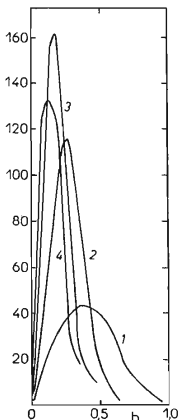


Abb. 5

Kinetische Lumineszenzkurven bei verschiedener Alkalität der Reaktionslösung

Konzentration des Luminols und des Katalysators wie in Abb. 1. Wasserstoffperoxidkonzentration $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Kurven 1–4 zeigen die Lichtintensität bei der Alkalität von $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$, 1 , $5 \cdot 10^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-1}$ mol/l NaOH.

LITERATUR

1. Thielert H., Pfeffer P.: Ber. 71, 1399 (1938).
2. Cook A. H.: J. Chem. Soc. 1938, 1845.
3. Weber K., Schultz K. F.: Arkiv Kemi 26, 173 (1954).
4. Krause A.: Ber. 72, 637 (1939).
5. Kubal J.: Chem. listy 62, 1478 (1968).
6. Plotnikow J., Kubal J.: Radiologica 2, 138 (1938).

Übersetzt von K. Grundfest.