

Die Verstärkung der katalytischen Aktivität einer FeSO_4 -Lösung durch Hydrolyse

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause, mitbearbeitet von **J. Orlikowska**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 27. Dezember 1963)

Eine FeSO_4 -Lösung wirkt bereits in Spuren Mengen stark katalytisch und peroxydatisch, was man in der Regel den speziellen Eigenschaften der Fe^{2+} -Ionen zuschreibt, die im allgemeinen für noch aktiver gehalten werden als die Fe^{3+} -Ionen. Der Autor ist allerdings der Ansicht, daß weniger den Einzelionen als vielmehr den Hydrolyseprodukten der betr. Salzlösungen die katalytischen Eigenschaften zukommen, da solchenfalls, infolge Bildung basischer Salze, OH-Wirkgruppen entstehen, die für das katalytische Geschehen in Redox-Systemen verantwortlich sind. Säuert man z. B. eine FeSO_4 -Lösung an, so geht ihre H_2O_2 -zersetzende Wirkung beträchtlich zurück¹. Diesen Wirkungsabfall infolge von Hydrolyserückgang zeigen auch Eisen(III)-salzlösungen. So konnte bei der durch Fe^{3+} -Ionen katalysierten peroxydatischen HCOOH -Oxydation der Hydrolysegrad bzw. die Hydrolysegeschwindigkeit der betr. Eisen(III)-salzlösung — obschon vorübergehend — dadurch reguliert werden, daß man die Reihenfolge der für die Reaktionslösung bestimmten Teillösungen [$\text{Fe}(\text{NO})_3$]₃; HCOOH ; H_2O_2] während ihrer Vermischung wechselte¹.

Um weiteres diesbezügliches Tatsachenmaterial zu gewinnen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt, die die peroxydatische Indigocarmin-Entfärbung in Gegenwart von FeSO_4 -Lösungen verschiedenen Hydrolysegrads betrafen. Zu diesem Zwecke wurden drei verschieden konzentrierte FeSO_4 -Lösungen bereitgestellt.

Lösung I a enthielt in 100 cem 1 g, Lösung II a 0,1 g und Lösung III a 0,01 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Hiervon wurde jedesmal je 1 cem für jeden Einzelversuch verwendet, wobei als Substrat ein Gemisch von 50 cem 0,6proz.

¹ A. Krause, Bull. Soc. amis Sci. Poznań, Sér. B **13**, 249 ff. (1956).

H₂O₂-Lösung mit 10 ccm Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37° benutzt wurde. Nach einmaligem gründlichem Umschwenken läßt man das Reaktionsgemisch im Wasserthermostaten (37°) ohne Konvektion zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ruhig stehen. Vergleichsweise wurden noch weitere, und zwar weitgehend hydrolysierte FeSO₄-Lösungen benötigt, die durch 10 Min. langes Kochen von I a, II a und III a entstanden und trübe waren. Diese hydrolysierten FeSO₄-Lösungen, die als I b, II b und III b bezeichnet werden und sich hinsichtlich ihres manganometrischen Titors von den a-Lösungen nicht unterscheiden, wurden nach Abkühlung in der gleichen Menge wie oben (d. h. je 1 ccm) für die Indigocarminoxydation verwendet. Es sei noch bemerkt, daß der Eisengehalt in 1 ccm der Lösung I a und I b 2 mg, von Lösung II a und II b 0,2 mg und von Lösung III a und III b 0,02 mg Fe²⁺ beträgt.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, katalysiert eine frisch hergestellte FeSO₄-Lösung selbst in Spuren die genannte Reaktion ganz außerordentlich. Noch aktiver ist die hydrolysierte bzw. „gereifte“ FeSO₄-Lösung, da sie offenbar mit einer größeren Zahl von OH-Wirkgruppen behaftet ist. Der Mechanismus der peroxydatischen Indigocarmin-Entfärbung nebst H₂O₂-Zerfall, der mit der Deformierung der an der OH-Wirkgruppen chemisorbierten H₂O₂-Molekel eingeleitet wird: $\text{H}^{1+}\text{O}^1-\text{O}^1-\text{H}^{1+} \rightarrow \text{H}^{1+}\overset{\text{O}^{2-}}{\underset{\text{O}^0}{\text{O}}}\text{H}^{1+}$, wurde an anderer Stelle ausführlicher besprochen². Die Versuche werden fortgesetzt.

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° durch FeSO₄-Lösungen verschiedenen Hydrolysegrads
Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.

I a	II a	III a	I b	II b	III b	Blindprobe
6	32	220	2	14	135	580

² A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 229 (1961); A. Krause und M. Blawacka, Naturwissensch. **49**, 104 (1962).