

# Über das unterschiedliche katalytische Verhalten einiger Paraffin-Kohlenwasserstoffe

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause und J. Gaca

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 6. Oktober 1965)

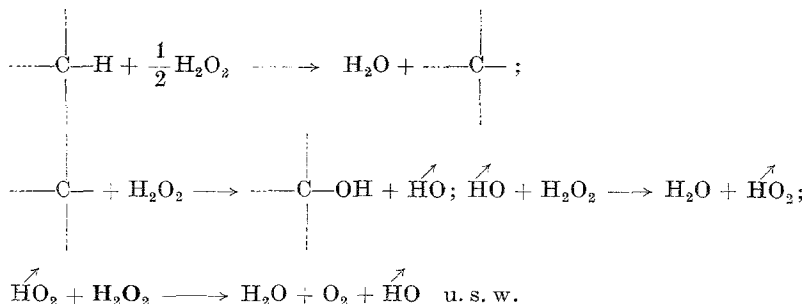
Bei der Prüfung von verwandten organischen Verbindungen, die sich neuerdings auf Fumar- und Maleinsäure<sup>1</sup> sowie ungesättigte Säuren<sup>1</sup>, Ketone<sup>2</sup> und verschiedene Alkohole<sup>3</sup> erstreckte, wurden zuletzt einige Paraffin-Kohlenwasserstoffe untersucht, die ein unterschiedliches katalytisches Verhalten bei der peroxydatischen Indigocarmin-Entfärbung zeigten. Wir hatten Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan und Dodecan zur Verfügung, deren peroxydatische Eigenschaften zwar nicht allzu stark, aber dennoch deutlich genug hervortraten, um die feinen Unterschiede zwischen den einzelnen C—H-Verbindungen zwanglos erkennen zu lassen, die meist im heterogenen System als wirksam zu betrachten sind. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, nehmen die katalytischen Eigenschaften mit zunehmender Molekulargröße des Kohlenwasserstoffes ab. Aus dem „Gang“, der sich beim Vergleich der Entfärbungszeiten abzeichnet, kann man schließen (extrapolieren), daß die noch höheren Kohlenwasserstoffe, die hier nicht untersucht wurden, sich schließlich von der Blindprobe kaum mehr unterscheiden dürften. Immerhin ist bemerkenswert, daß die in Tab. 1 angeführten Kohlenwasserstoffe einigermaßen aktiv sind, obwohl ihnen die hierzu notwendigen strukturellen Voraussetzungen fehlen. Man muß jedoch berücksichtigen, daß in dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltigen Medium die genannten Verbindungen oxydativen Einflüssen ausgesetzt sind, in deren Verlauf OH-Gruppen auftreten könnten, die für das kataly-

<sup>1</sup> A. Krause und L. Wachowski, *Experientia* [Basel], im Druck; *Mh. Chem.* **95**, 1579 (1965).

<sup>2</sup> A. Krause und E. Nowakowski, *Z. Naturforsch.*, **20 b**, 922 (1965).

<sup>3</sup> A. Krause und P. Meteniowski, *Naturwiss.*, im Druck.

tische Geschehen verantwortlich wären<sup>4</sup>. Es besteht auch die Möglichkeit, daß die an C gebundenen H-Atome dehydriert werden, so daß dann vorübergehend Radikale aufkommen, die für einen Elektronentransfer einsatzbereit sind, woraufhin die katalytische Reaktion in Gang kommt. Es scheint allerdings, daß die betr. H-Atome um so beständiger sind, je höher der Kohlenwasserstoff ist:



Wenn statt  $\text{H}_2\text{O}_2$  sich Indigocarmin in das System einschaltet, so wird es durch das  $\text{HO}_2$ -Radikal oxydiert, wonach das O-ärmere HO-Radikal zurückbleibt, das bei weiterer Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  die notwendigen  $\text{HO}_2$ -Radikale wieder entstehen läßt, womit sich zugleich die Reaktions-

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° an Hexan (*Hx.*), Heptan (*Hp.*), Octan (*Ot.*), Nonan (*Nn.*), Decan (*Dc.*), und Dodecan (*Dd.*) (je 100 mg) bei Zusatz von 0,01 mg  $\text{Fe}^{3+}$ . Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.

<i>Hx.</i>	<i>Hx.</i> + $\text{Fe}^{3+}$	<i>Hp.</i>	<i>Hp.</i> + $\text{Fe}^{3+}$	<i>Ot.</i>	<i>Ot.</i> + $\text{Fe}^{3+}$	<i>Nn.</i>
413	238	461	330	569	360	593
<i>Nn.</i> + $\text{Fe}^{3+}$	<i>Dc.</i>	<i>Dc.</i> + $\text{Fe}^{3+}$	<i>Dd.</i>	<i>Dd.</i> + $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$ allein	Blindprobe
370	600	390	609	400	430	630

kette schließt<sup>4</sup>. Abschließend ist noch zu erwähnen, daß  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ( $10^{-5}$  g, in einer Verdünnung von 1:6 Millionen) sämtliche Kohlenwasserstoffe aktivieren, wahrscheinlich unter Bildung von aktiven, fehlgeordneten Komplexverbindungen mit Radikalstruktur<sup>4</sup>.

Zur Ausführung der Versuche trägt man in 25 cm<sup>3</sup> destill. Wasser 100 mg Kohlenwasserstoff ein (×) und versetzt die Mischung mit 25 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,2proz. Lösung) sowie anschließend mit 10 cm<sup>3</sup> Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37°. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37°. Falls  $\text{Fe}^{3+}$ -Promotionen [in 1 cm<sup>3</sup>  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung] verwendet werden, erfolgt ihr Zusatz an der mit (×) bezeichneten Stelle.

<sup>4</sup> Vgl. A. Krause, Z. Naturforsch. 20b, 627 (1965).