

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE KATALYTISCHE OXYDATIONS-WIRKUNG KOLLOIDALER SUBSTANZEN.

III.

Von Yuji SHIBATA und Kazuo YAMASAKI.

Eingegangen am 31. Januar, 1935. Ausgegeben am 28. April, 1935.

Seit dem Jahre 1918 haben Yuji Shibata, Keita Shibata und ihre Mitarbeiter die Untersuchungen über die oxydasenartige Oxydationswirkung gewisser Metallkomplexsalze fortgeführt,⁽¹⁾ indem u.a. eine interessante Tatsache aufgefunden wurde, dass gewisse Metallkomplexe wie Nickelammine Hydroperoxyd katalytisch zersetzen.⁽²⁾ Diese Zersetzung erwies sich als eine Reaktion erster Ordnung, genau wie diejenige, die durch Platinsol bewirkt wird.

Angesichts dieses Parallelismus zwischen den Wirkungen der Metallkomplexe und der Metallkolloide bei der Hydroperoxydzersetzung kam man auf den Gedanken, dass die kolloidale Substanzen wie Metallkomplexsalze vielleicht auch die oxydasenartige Oxydation auf Polyphenole leisten vermögen. Zwar wurde diese Tatsache von Y. Shibata und H. Kaneko experimentell bestätigt. In ihren früheren Untersuchungen⁽³⁾ liessen sie die Hydrosole verschiedener Metalle, Metalloxyde und Silikate auf Pyrogallollösung einwirken, wobei der Reaktionsverlauf mittels eines Spektralphotometers gemessen wurde, da sich Pyrogallol bei der Oxydation bekanntlich rasch braun verfärbt.

Nun haben wir diese Frage wieder aufgenommen, um kennen zu lernen, ob die Oxydation von Phenolsubstanzen durch Metallkolloide auch die Sauerstoffabsorption anzeigen würde. Als kolloidale Metalle wurden hierbei Platin, Gold und Silber verwendet, und wie bei der Oxydationsuntersuchung mit Metallkomplexen wurde der Warburgsche Kapillarmanometer als der Messapparat benutzt.

Diese Experimente ergaben jedoch, dass die Gemische von Pyrogallol und Silber- bzw. Goldsol keine messbare Sauerstoffabsorption zeigten, obzwar dabei die Farbenänderungen der Lösungsgemische deutlich bemerkbar waren. Dagegen absorbierte die Pyrogallollösung, die mit

(1) Die vollständige Literaturangabe findet man in "Untersuchungen über die oxydasenartigen Wirkungen gewisser Metallkomplexsalze. X." von Y. Shibata u. K. Yamasaki, dieses Bulletin, **9** (1934), 2.

(2) Y. Shibata u. H. Kaneko, *J. Chem. Soc. Japan*, **44** (1923), 116.

(3) Y. Shibata u. H. Kaneko, *J. Chem. Soc. Japan*, **45** (1924), 155.

Platinsol versetzt wird, eine bedeutende Menge von Sauerstoff. Es ist sehr interessant zu bemerken, dass die absorbierten Sauerstoffmengen je nach der Bereitungsweise von Platinsol stark verschieden sind.

Beschreibung der Versuche.

Die Oxydationsgeschwindigkeit von Pyrogallol wurde bei 25° mittels eines Warburgschen Manometers gemessen. Das Volum des Reaktionsgefäßes beträgt 51.2 c.c. und das Versuchsgemisch bestand aus

Pyrogallol	1/500 Mol	2 c.c.	} Hauptaum
30%ige Kalilauge (in Einsatz)		1 c.c.	
Sol		2 c.c.	Ansatzbirne.

Ein gleichartiger Manometer, der im Thermostat neben den Manometer eingestellt wurde, diente zur Bestimmung der Luftdruckschwankung, womit man leicht die beobachtete Druckänderung korrigieren konnte. In jedem Versuch entspricht eine Druckänderung von 1 cm. der Brodie-Lösung einem Sauerstoffverbrauch von 0.04 c.c. Das käufliche Pyrogallol wurde durch wiederholte Sublimation in vacuo gereinigt.

(I) Auto-oxydation von Pyrogallol (Kontrollversuch).

Bekanntlich ist Pyrogallol sehr leicht oxydierbar; daher absorbiert seine wässrige Lösung allmählich den Sauerstoff der Luft. Wir haben also die Sauerstoffmengen, die von Pyrogallollösung ohne oder mit Zusätzen von Metallkolloiden absorbiert wurden, in Abb. 1, 2, 3, 4 und 5 dargestellt. Die Ordinaten geben die Druckabnahme in cm. von Brodie-Lösung und auf der Abzisse ist die Zeit in Stunden eingetragen.

(II) Oxydation von Pyrogallol in Gegenwart von Kolloiden.

(1) Silber. Die Silbersole wurden nach folgenden Methoden hergestellt: (a) Reduktion mit Tannin. Zur Silbernitratlösung wurde Ammoniak zugefügt, bis der einmal gebildete Niederschlag wieder aufgelöst wurde. Zu dieser klaren Lösung wurde eine frisch hergestellte, 1 %ige Tanninlösung zugesetzt. Das so gebildete rotbraune Sol wurde durch Dialyse gegen destilliertes Wasser von Elektrolyten befreit. Der Silbergehalt dieses Sols war 0.040 g. Ag/l. (b) Die Methode von Kohlschütter.⁽⁴⁾ In eine Flüssigkeit, die das Silberoxyd in Suspension

(4) Z. Elektrochem., 14 (1908), 49.

enthält, wurde unter Erwärmung auf 60° ein langsamer Wasserstoffstrom 7 Stunden lang durchgeleitet. Das in Durchsicht gelbbraun und an auffallendem Licht graublau erscheinende Sol, dessen Konzentration 0.071 g. Ag/l. beträgt, wird gegen destilliertes Wasser dialysiert. Die Farbe des Sols veränderte sich dabei zum Rotbraun und der Silbergehalt verminderte sich auf 0.015 g./l. Dieser Verlust an Silbermenge entspricht wahrscheinlich der Menge des Silberoxyds, das durch Dialyse der Lösung entzogen wurde.

Beim Zufügen von nicht dialysiertem Kohlschütersol zur Pyrogallollösung tritt ein sofortiger Farbenumschlag ins Braun ein und nach einigen Stunden wird eine schwarze Fällung gebildet, dagegen entsteht bei der Verwendung von dialysiertem Sol (sowohl Kohlschütersol als auch Tanninsol) nur eine schwachgelbe Färbung des Lösungsgemisches, wobei nachher keine Fällung stattfindet. Bei diesen Versuchen erreichte der Sauerstoffverbrauch kaum den Wert des Kontrollversuchs.

Die Niederschläge, die beider Verwendung von nicht dialysiertem Sol gebildet wurden, bestehen aus dem Silbermetall, das wahrscheinlich durch Reduktionswirkung von Pyrogallol auf Silberoxyd gebildet wird. Zum Vergleichszweck wurde die gesättigte Silberoxydlösung zu Pyrogallollösung zugefügt, wobei ein Farbenumschlag ins Dunkelbraun eintrat, ohne dabei keine Vermehrung des Sauerstoffverbrauch aufzuzeigen.

Wie man in Abb. sieht, wurde eine anfängliche Druckzunahme in einigen Fällen beobachtet, was sehr wahrscheinlich durch die lebhafte Entwicklung der Kohlensäure bei der Oxydation von Pyrogallol verursacht wurde.

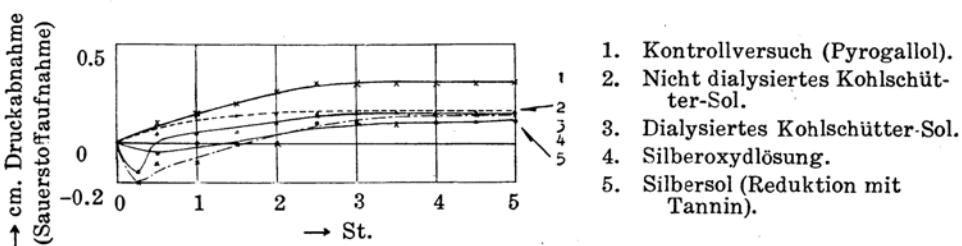
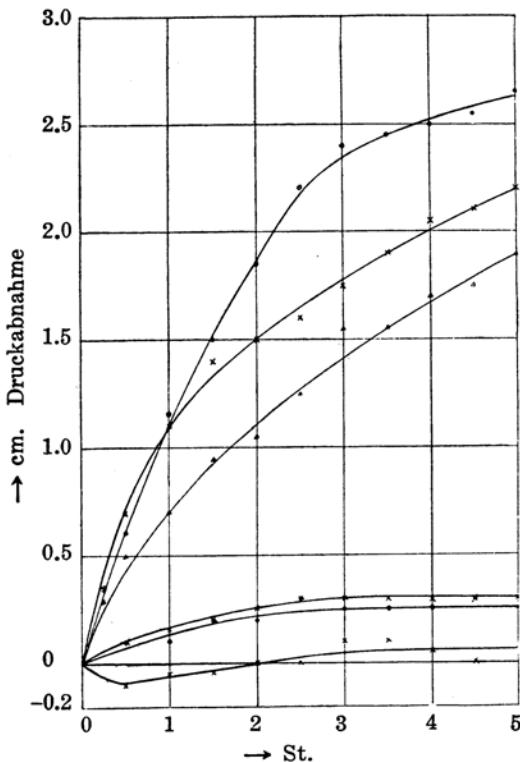


Abb. 1. Silber.

(2) Platin. Die Platinsole wurden auf folgenden Weisen hergestellt: (a) Die Bredigsche Methode. Platin wurde unter reinem Wasser mit Gleichstrom von 100 Volt und 5 Amp. elektrisch zerstäubt. Das so erhaltene schwarzbraune Sol enthielt 0.03 g. Pt/l. (b) Reduktion mit Formaldehyd.⁽⁵⁾ Eine H₂PtCl₆-Lösung mittels des Gemisches von NaOH

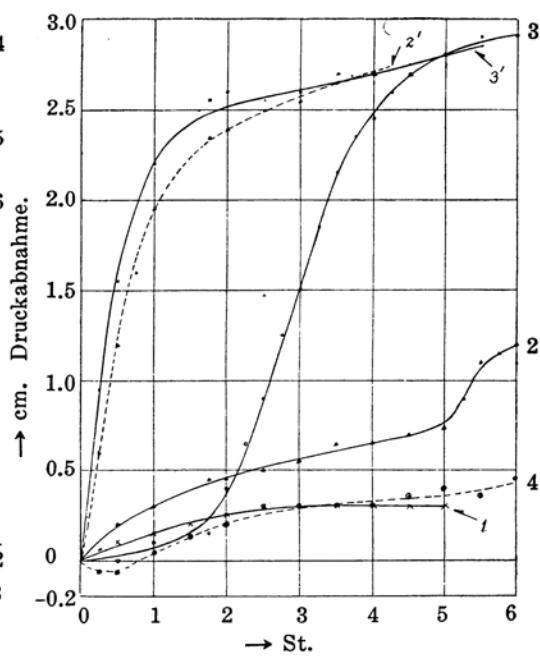
(5) K. Shigena, *Reports Osaka Imp. Ind. Research Lab.*, **8** (1927), 1.

und Formaldehyd in Anwesenheit von Natriumzitrat reduziert und durch Dialyse gereinigt. Die Konzentration war 0.008 g. Pt/l. (c) **Reduktion mit Leuchtgas.**⁽⁶⁾ Die Oxydationsflamme des Bunsenbrenners wurde schräg über die Oberfläche der Platinlösung, die sich in einer Porzellanschale befand, gehalten. Nach 10–15 Minuten entstand ein schwarzbraunes Sol, dessen Konzentration 0.037 g. Pt/l. betrug. (d) **Reduktion mit CO.** Ganz neulich haben Sameshima und Sano eine neue Bereitungs-methode von Platinsol veröffentlicht.⁽⁷⁾ Leitet man nämlich den Kohlenoxydstrom in eine H_2PtCl_6 -Lösung hindurch, so erhält man eine schön



1. Kontrollversuch (Pyrogallol).
2. K_2PtCl_6 -Lösung (1.36 g. Pt/l.).
3. H_2PtCl_6 -Lösung (0.33 g. Pt/l.).
4. Platinsol (Reduktion mit Formaldehyd).
5. Bredig-Sol.
6. Platinsol (Reduktion mit Verbrennungsgasen)

Abb. 2. Platin.



1. Kontrollversuch.
- 2, 3, u. 4. Rote Platinsolen (Reduktion mit CO).
- 2', 3'. Schwarze gewöhnliche Platinsolen, die beim Stehen von Solen 2 u. 3 im Luft entstanden sind.

Abb. 3. Platin.

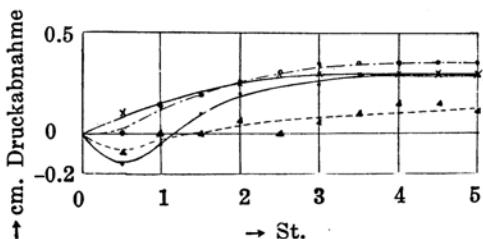
(6) J. Sameshima, *J. Chem. Soc. Japan*, **54** (1933), 695.(7) Dieses Bulletin, **9** (1934), 320.

tiefrot gefärbte Flüssigkeit. Beim Stehen an der Luft verwandelt sich diese rote Flüssigkeit allmählich ins gewöhnliche schwarze Platinol (0.03g. Pt/l.). Die zunächst gebildete rote Lösung zeigt manche kolloidale Verhalten, aber ihre Eigenschaften sind noch nicht im näheren bekannt.

Wie man aus der Kurve von Abb. 3 ersieht, gibt die Reaktion dieses roten Sols gegen Pyrogallol sehr unregelmäßige und nicht übereinstimmende Resultate, während sich das daraus entstehende schwarze Sol ganz gleich wie andere Pt-Sol verhält. Zum Vergleich wurden H_2PtCl_6 - und K_2PtCl_6 -Lösung zu Pyrogallollösung zugesetzt, aber man konnte dabei weder Farbenänderung noch Sauerstoffabsorption beobachten.

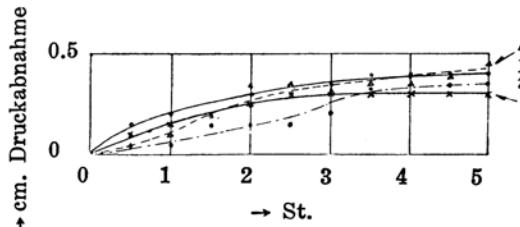
Beim Zusatz von Platinolen zu Pyrogallol steigt im allgemeinen der Sauerstoffverbrauch und wird gleichzeitig die schwarze Färbung der Lösung hervorgerufen.

(3) **Gold.** Goldsole wurden auch nach verschiedenen Methoden hergestellt: (a) **Reduktion mit Tannin.** Zu 200 c.c. von 0.04%iger Goldchloridlösung wurde 5 c.c. von frisch herstellter 1%iger Tanninlösung zugefügt. Durch Erwärmung dieses Lösungsgemisches erhielt man ein rot gefärbtes Sol, dessen Konzentration 0.02 g. Au/l. betrug. (b) **Reduktion mit CO.** Das Kohlenoxydgas wurde in Goldchloridlösung eingeleitet. Nach einigen Minuten trat eine Rotfärbung ein. Ihre Konzentration betrug 0.02 g. Au/l. (c) **Reduktion mit Leuchtgas.**⁽⁸⁾ Das Goldsol wurde genau in gleicher Weise wie beim Falle von Platinol hergestellt. Die Konzentration von so erhaltenem Sol war 0.022 g. Au/l. (d) **Die Bredigsche Methode.** Die elektrische Zerstäubung unter reinem Wasser und in KCl-Lösung ($2 \cdot 10^{-4}$ Mol) mit einer Stromstärke von 4–5 Amp. und einer Spannung von 100 Volt (g. S.) ausgeführt. In reinem



1. Kontrollversuch.
2. $HAuCl_4$ -Lösung.
3. Goldsol (Reduktion mit Verbrennungsgasen).
4. Goldsol (Reduktion mit Tannin).

Abb. 4. Gold.



1. Kontrollversuch.
2. Bredig-Sol (KCl-Lösung).
3. Goldsol (Reduktion mit CO).
4. Bredig-Sol (reines Wasser).

Abb. 5. Gold.

(8) J. Sameshima, *loc. cit.*

Wasser erhält man nur eine grobdisperse Suspension, die sich nach etwa 30 Minuten am Boden des Gefäßes absetzt. Die schwachviolett gefärbte Mutterlauge, deren Goldgehalt 0.01 g. Au/l. war, wurde zum Versuch verwendet. Das in KCl-Lösung dispergierte, tief rot gefärbte Goldsol ist dagegen sehr beständig und die Konzentration betrug 0.014 g. Au/l.

Die Pyrogallollösung, die mit Goldsole versetzt wurde, zeigte keine messbare Sauerstoffabsorption und auch nach langem Stehen keine auf-fallende Farbenänderung. Schliesslich wurde die Lösung von HAuCl₄ (1 g. Au/l.) zur Pyrogallollösung zugefügt, wobei Aurichlorsäure reduziert wurde und sich das Goldmetall in kolloidaler Form in Flüssigkeit dispergierte. Auch dieses blaue Sol zeigte keine Sauerstoffabsorp-tion in Pyrogallollösung.

Zusammenfassung.

Das Oxydationsvermögen von kolloidalem Platin, Silber und Gold auf Pyrogallollösung wurde manometrisch untersucht. Die Platinsole beschleunigten diese Oxydation immer bedeutend, aber Silber und Gold zeigten keine messbaren katalytischen Oxydationswirkungen.

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium,
Kaiserliche Universität zu Tokyo.*
