

292. Alfons Krause und Antoni Polański: Die Oxydation wäßriger Lösungen organischer Farbstoffe mit H_2O_2 in Gegenwart von röntgenographisch amorphem EisenIII-hydroxyd als Katalysator im heterogenen System. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (XLV. Mitteil.¹⁾.

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 16. Juli 1938.)

Die Oxydation von Farbstoffen mit H_2O_2 im Beisein von Fe^{++} -Ionen, welche stark induzierend wirken²⁾, ist bekannt. Nach L. Karczag³⁾ können auch Ferri-Ionen die Rolle eines Oxydationsvermittlers übernehmen, wobei jedoch die Oxydationsgeschwindigkeit viel geringer ist als in Gegenwart von Ferrosalzen. Ob es sich solchenfalls um eine unmittelbare Wirkung der Ferri-Ionen handelt, steht dahin, da den letzten Untersuchungen von A. Krause und Mitarbeitern⁴⁾ zufolge nur die Hydrolyseprodukte (basische Ferrisalze mit OH-Wirkgruppen) aktiv sind, während Fe^{+++} -Ionen als solche keinen Einfluß haben. Nicht untersucht wurde bisher die Oxydation von Farbstofflösungen mit H_2O_2 im heterogenen System. In einer Reihe von Arbeiten konnte gezeigt werden, daß für die „heterogene Katalyse“ besonders das dreiwertige Eisen in Form von festem amorphem Orthoferrihydroxyd geeignet ist⁵⁾. Dabei war die Anwesenheit von Fe^{+++} -Ionen nicht nötig⁴⁾. Das feste Orthoferrihydroxyd verdankt seine ausgezeichnete Wirkung als Redox-Katalysator dem Umstand, daß seine mit OH-Wirkgruppen behafteten Moleküle im Besitze aktiver Wasserstoffe sind, welche durch Silber substituierbar sind und ferner auf H_2O_2 -Lösung hydrierend wirken können, wobei EisenIII-peroxyd entsteht⁶⁾. Diese vorübergehend auftretende und leicht zersetzliche Verbindung ist durch ein hohes Sauerstoffpotential gekennzeichnet und wirkt stark dehydrierend auf organische Verbindungen, wodurch diese oxydiert werden⁴⁾. Die strukturchemische Formulierung dieser „Peroxydase“-Wirkung ist in der XXXI. und XXXIII. Mitteil. angegeben⁴⁾⁵⁾. Auf Grund dieser Erfahrungen war anzunehmen, daß auch bestimmte organische Farbstoffe mit H_2O_2 im heterogenen System oxydiert werden könnten. Die Ausführung einer solchen Untersuchung war auch noch deshalb von Bedeutung, weil dadurch ein weiterer unmittelbarer Beweis für die „Heterogenität“ des EisenIII-hydroxyd-Katalysators erbracht wurde.

Beschreibung der Versuche.

Das als Katalysator benutzte Orthoferrihydroxyd wurde aus einer Lösung von 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser mit 15 ccm 25-proz. NH_3 -Lösung (pyridinfrei) bei etwa 20° gefällt und innerhalb von 20—24 Std. gründ-

¹⁾ XLIV. Mitteil. vergl. A. Krause u. St. Gawrych, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. (im Druck).

²⁾ J. Schönbein, Journ. prakt. Chem. [1] **92**, 145 [1864] und frühere Arbeiten; vergl. auch T. Kikkaji u. C. Neuberg, Biochem. Ztschr. **20**, 523 [1909].

³⁾ Biochem. Ztschr. **117**, 69 [1921], **119**, 16 [1921].

⁴⁾ A. Krause, Z. Ałaszewska u. Z. Jankowski, B. **71**, 1033 [1938]; A. Krause u. Z. Jankowski, B. **70**, 1744 [1938].

⁵⁾ A. Krause u. M. Gawrychowa, B. **70**, 439 [1937]; A. Krause u. A. Sobota, B. **71**, 1296 [1938]; vergl. ferner Fußnote 4.

⁶⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1982 [1936].

lich ausgewaschen (Dauerwaschung)⁷⁾. Nach der Lufttrocknung bei Zimmertemperatur wurden die schwarzen Brocken im Achatmörser zerrieben und für die Versuche bereit gehalten. Es wurden 10 ccm Farbstofflösung von bekannter Konzentration mit 100 ccm H_2O + 100 ccm H_2O_2 (0.6-proz.) versetzt und 0.2 g Orthohydroxyd hinzugefügt, worauf das Reaktionsgemisch umgeschwenkt, dann aber bis zum Ende des Versuchs bei 20° ruhig stehen gelassen wurde. Außer dem Hauptversuch wurden stets und gleichzeitig noch drei weitere Proben angesetzt, und zwar eine Sorptionsprobe (10 ccm Farbstofflösung + 200 ccm H_2O + Orthoferrihydroxyd), eine Vergleichsprobe (10 ccm Farbstofflösung + 100 ccm H_2O + 100 ccm H_2O_2) sowie auch eine Blindprobe (10 ccm Farbstofflösung + 200 ccm H_2O). Nach Ablauf einer gewissen Zeit wurden bestimmte Mengen vorsichtig abpipettiert und die Konzentration des noch vorhandenen Farbstoffs colorimetrisch bestimmt.

Tafel.

Zu 10 ccm Farbstofflösung wurden 200 ccm Lösung + 0.2 g Orthoferrihydroxyd hinzugefügt; $t = 20^\circ$.

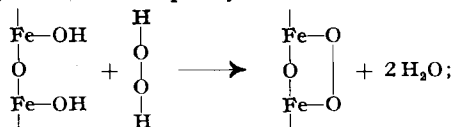
Nr.	Farbstoff	Herkunft	10 ccm Farbstoff- lösung enthielten Gramm Farbstoff	In den Reaktionsgemischen			
				Farbstoff + Wasser ohne Ortho- hydroxyd	Farbstoff + Wasser + Ortho- hydroxyd	Farbstoff + H ₂ O ₂	Farbstoff + H ₂ O ₂ + Ortho- hydroxyd
				betrug die prozentuale Entfärbung nach Ablauf der angegebenen Zeit			
1	Indigokarmin	E. Merck	0.005	0 % 18 Min.	40 % 18 Min.	0 % 18 Min.	100 % 18 Min.
2	Malachitgrün	Bayer, Meister Lucius	0.05	0 % 24 Stdn.	prakt. 0 % 24 Stdn.	100 % 160 Min.	100 % 40 Min.
3	Malachitgrün 335	Pabianice*)	0.05	0 % 24 Stdn.	prakt. 0 % 24 Stdn.	100 % 135 Min.	100 % 49 Min.
4	Säurealizarin- schwarz R.	I.-G. Farbenindustrie	0.012	0 % 24 Stdn.	65 % 24 Stdn.	prakt. 0 % 24 Stdn.	97 % 1 Stde.
5	Säurealizarin- schwarz	Pabianice	0.012	0 % 24 Stdn.	70 % 24 Stdn.	prakt. 0 % 24 Stdn.	90 % 24 Stdn.
6	Säureviolett 6 BN	I.-G. Farbenindustrie	0.04	0 % 24 Stdn.	29 % 24 Stdn.	3 % 24 Stdn.	75 % 24 Stdn.
7	Diamant Fuchsin D. A. B. 6	Schering-Kahl- baum	0.05	0 % 24 Stdn.	prakt. 0 % 24 Stdn.	100 % 170 Min.	100 % 170 Min.
8	Fuchsin K. R.	Pabianice	0.05	0 % 24 Stdn.	prakt. 0 % 24 Stdn.	100 % 200 Min.	100 % 180 Min.
9	Eosin	R. Barcikowski- Poznań	0.1	0 % 24 Stdn.	prakt. 0 % 24 Stdn.	prakt. 0 % 24 Stdn.	25 % 24 Stdn.
10	Chrysophenin	Pabianice	0.014	0 % 24 Stdn.	30 % 24 Stdn.	80 % 24 Stdn.	97 % 24 Stdn.
11	Auramin 00	Pabianice	0.04	0 % 24 Stdn.	0 % 24 Stdn.	0 % 24 Stdn.	0 % 24 Stdn.
12	Naphthalingrün V	Pabianice	0.03	0 % 24 Stdn.	0 % 24 Stdn.	0 % 24 Stdn.	0 % 24 Stdn.

*) Pabianicka S. A. Przemyślu Chemicznego, Pabianice.

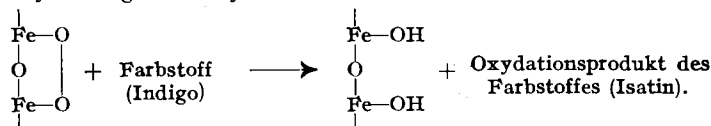
⁷⁾ Wir verwendeten, wenn nicht anders vermerkt, Mercks reinste Chemikalien.

Wie aus der obenstehenden Zusammenstellung hervorgeht, ist das Orthohydroxyd ein ausgezeichneter Katalysator. Die meisten Farbstofflösungen werden durch seine Vermittlung oxydiert, wobei sich besonders Indigokarmin durch große Empfindlichkeit auszeichnet. Unter den genannten Versuchsbedingungen wird dieser Farbstoff schon in 18 Min., wahrscheinlich sogar schon früher entfärbt. Eine 20-mal stärkere Lösung (0.1 g Indigokarmin in 210 ccm Lösung) verlor ihre Blaufärbung nach etwa 24 Stdn. Allerdings war auch die Sorption des Farbstoffes durch das feste EisenIII-hydroxyd nicht zu vernachlässigen. Der Chemismus dieser Katalyse kann etwa durch folgendes Schema zum Ausdruck gebracht werden, das den Vorgang als eine nicht abbrechende Kette wiedergibt⁸⁾:

1) Hydrierung des Wasserstoffperoxyds:



2) Dehydrierung bzw. Oxydation des Farbstoffes:



Farbstoffe wie Malachitgrün, Säurealizarinschwarz R (I.-G. Farbenindustrie) waren ebenfalls leicht oxydierbar; andere Farbstoffe zeigten in dieser Beziehung eine mehr oder weniger große Beständigkeit. Jedenfalls beweisen diese Versuche, daß das dreiwertige Eisen im heterogenen System (als Orthoferrihydroxyd) dem zweiwertigen „homogenen“ Eisen (den Fe^{++} -Ionen) durchaus ebenbürtig, in gewissem Sinne sogar überlegen ist. Gewiß ist die Oxydationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Ferrosalz größer; die Reaktion der Farbstoff-Oxydation endet jedoch mit dem Übergang von Fe^{++} in Fe^{+++} -Ionen. Letztere sind, wie wir uns schon öfters⁹⁾ und speziell auch im vorliegenden Fall durch Versuche mit Säurealizarinschwarz überzeugt haben, ohne Wirkung. Man muß nur zu diesem Zweck das Reaktionsgemisch genügend mit H_2SO_4 ansäuern, da sonst das in Lösung vorhandene Ferrisulfat hydrolysieren kann, und dabei, wie bereits erwähnt, Moleküle basischer Salze mit OH-Wirkgruppen auftreten (vergl. die obigen Gleichungen).

Die Überlegenheit des Orthoferrihydroxyds zeigte sich besonders noch darin, daß man mit ein und derselben Menge die Oxydation des Farbstoffs beliebig oft wiederholen konnte, was übrigens mit dem oben geschilderten Kettenmechanismus dieser Reaktion im Einklang steht. Diese Versuche wurden mit Säurealizarinschwarz und Indigokarmin ausgeführt. Nach Oxydation des Farbstoffs wurde die Lösung mit neuen Mengen H_2O_2 und Farbstoff beschickt u. s. f. Bei Verwendung einer angesäuerten Lösung von Ferrosulfat als Induktor kam dessen Wirkung bald zum Abschluß.

⁸⁾ Die genaue Formel für das Orthohydroxyd und weiteres s. Fußnote 4 u. 5 sowie A. Krause, St. Gawrych u. L. Mizgajski, B. 70, 393 [1937]

⁹⁾ vergl. die Fußnoten 4, 5 u. 6.