

## Über amorphe Festkörper

Eisen (III-)Chrom (III)-Mischhydroxyde und deren  
katalytisches Verhalten

Von

**Alfons Krause und Florian Domka**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

*(Eingegangen am 25. Juni 1953)*

Eisen(III)-Chrom(III)-Mischhydroxyde, die entweder als mechanische Mischungen oder durch Gemeinschaftsfällung hergestellt wurden, zeigten deutliche Unterschiede im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall, dessen Geschwindigkeit in sämtlichen Fällen einer Reaktion I. Ordnung entspricht. Diese Unterschiede werden noch größer, wenn man auf die Mischhydroxyde das  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion aufträgt, das überdies noch durch eine zeitbedingte optimale Promotorwirkung gekennzeichnet ist.

Die Untersuchungen amorpher Festkörper gehören mit zu den schwierigsten Aufgaben der Chemie. Da die meisten konventionellen physikochemischen Meßmethoden hierzu in der Regel nicht ausreichen, hat man kaum die Möglichkeit, den amorphen Festkörper näher kennenzulernen und zu charakterisieren. Gewisse Aussichten auf Erfolg bieten katalytische Reaktionen, die allerdings an die Bedingung geknüpft sind, daß der betr. Festkörper ein Katalysator ist. Das ist aber eine weitgehende Einschränkung, denn es gibt eine beträchtliche Zahl von amorphen Festkörpern, die katalytisch unwirksam sind. Man kann dies jedoch dadurch umgehen, daß man entsprechende Promotorionen auf dem Festkörper aufträgt und ihn dadurch zu einem Katalysator werden läßt. Durch die Promotorionen, die mit zu den empfindlichsten Hilfsmitteln im Bereich dieser Untersuchungen gehören, kann im Prinzip jeder amorphe Festkörper gegebenenfalls einer katalytischen Prüfung zugänglich gemacht werden<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. A. Krause, Bull. Soc. amis Sci. Poznań, Sér. B **13**, 155 (1956).

## Beschreibung der Versuche

Zwecks Herstellung der Mischhydroxyde wurde das röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxyd (Orthohydroxyd) aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und das Chrom-(III)-hydroxyd aus  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung mit überschüssigem  $\text{NH}_3$  bei Raumtemp. schnell gefällt. Die sorgfältig ausgewaschenen Gele werden an der Luft getrocknet und nach dem Zerpulvern durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,125 mm) gesiebt, wonach ihre mechanische Vermischung im Mol-Verhältnis  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1$  vorgenommen wurde. Außerdem wurde ein Mischhydroxyd gleicher Zusammensetzung durch Gemeinschaftsfällung der beiden Hydroxyde unter sonst analogen Bedingungen aus einem Lösungsgemisch von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  gewonnen.

Zur Prüfung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung wurden je 10 mg der beiden Mischhydroxyde mit 1 cm<sup>3</sup>  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung (= 1 mg  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) bzw. mit 1 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  befeuchtet und nach Ablauf von 15 Min. (oder auch später, s. weiter unten) mit 150 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (~ 0,3%ig) bei 37° versetzt. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch ließ man bis zum Abschluß der Messungen im Wasserthermostaten bei 37° ruhig stehen. In bestimmten Zeitabständen wurden aus der über dem Bodenkörper befindlichen Lösung 10 cm<sup>3</sup>-Proben entnommen, um die jeweils vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration manganometrisch zu bestimmen.

## Ergebnisse

Eingangs sei erwähnt, daß die beiden röntgenamorphen Mischhydroxyde, das mechanische Gemenge (m. G.) und das gemeinsam gefällte (ggf.) sich ein wenig durch die Farbe und auch in ihrer scheinbaren Dichte unterscheiden. Die schokoladenbraune Farbe ist bei m. G. etwas heller, und die scheinbare Dichte beträgt für m. G. = 1 (relativ), für ggf. = 0,74. Diese Unterschiede vertiefen sich zusehends, wenn man die katalytischen Eigenschaften von m. G. und ggf. vergleicht. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, katalysiert ggf. den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall besser als m. G. (Siehe hierzu die Geschwindigkeitskonstanten  $K$ , die für eine Reaktion I. Ordnung berechnet wurden und gute Übereinstimmung zeigten.)

Tabelle 1.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung bei 37° an Fe(III)-Cr(III)-hydroxyd-Mischträgern m. G. und ggf. (je 10 mg) bei Zusatz von 1 mg  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (= *FeCy*)

Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1n-KMnO<sub>4</sub> (in cm<sup>3</sup>) für je 10 cm<sup>3</sup> Reaktionslösung an

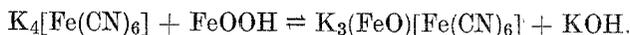
Zeit in Min.	ggf. ggf.	ggf.	ggf.	ggf.	m. G.	m. G.	m. G.	<i>FeCy</i>	Blindprobe
	ggf.	+ <i>FeCy</i>	+ <i>FeCy</i>	+ <i>FeCy</i>	m. G.	+ <i>FeCy</i>	+ <i>FeCy</i>	+ <i>FeCy</i>	allein
	15 Min.	48 Stdn.	72 Stdn.		15 Min.	48 Stdn.	72 Stdn.		
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
60	13,9	14,9	13,4	14,3	14,7	16,6	14,6	15,6	16,7
120	11,0	12,6	10,4	11,2	12,2	15,5	12,3	13,4	16,1
180	8,7	10,5	7,9	10,0	10,3	14,4	10,2	12,4	15,6

$K \cdot 10^3$  im

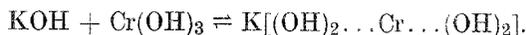
Mittel 3,9 2,8 4,5 3,0 3,0 1,0 3,0 1,9 0,6 —

Beim Auftragen von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen auf m. G. und ggf. tritt das differente katalytische Verhalten der beiden Mischhydroxyde noch deutlicher hervor. Interessant ist dabei, daß das  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion, das von sich aus die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung immerhin katalysiert, sich gegenüber beiden Hydroxydträgern als Hemmkörper betätigt. Nur ist die Hemmwirkung ungleich und bei m. G. entschieden stärker. Wenn aber das aufgetragene  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion längere Zeit (48 Std.) auf den Trägern verweilt, so schlägt, wenn man erst dann den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall prüft, die Hemmwirkung in eine reaktionsfördernde um, die jedoch nach einer noch längeren Kontaktierung des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ions mit dem Träger (72 Std.) wieder in die ursprüngliche Hemmwirkung zurückgeht. Das  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion ist somit durch eine zeitbedingte optimale Promotorwirkung gekennzeichnet (Tab. 1).

Die hier obwaltenden Verhältnisse sind jedenfalls recht kompliziert und bedürfen einer genaueren Erklärung. Zunächst ist es auffallend, daß das röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxyd, wenn es mit dem Chrom(III)-hydroxyd gemeinsam gefällt wird, aktiver ist und eine größere Oberfläche hat als in einer mechanischen Mischung der beiden Partner. Das hat seinen Grund wohl darin, daß das unverändert röntgenamorphe Chromhydroxyd eine Schutzwirkung auf das Eisenhydroxyd ausübt und die sonst stattfindende Alterung (Kristallisation) des letzteren und dessen Desaktivierung verhindert. Diese Alterung (Polymerisation), die normalerweise schon gleich nach Fällung des Eisenhydroxyds langsam und ganz allmählich einsetzt<sup>2</sup>, beruht in erster Linie darauf, daß seine OH-Wirkgruppen, die für das katalytische Geschehen verantwortlich sind<sup>3</sup>, infolge Assoziierung des Eisenhydroxydmolekeln sukzessive in inaktive Ol-Gruppen übergehen. Diese Verolung bzw. das Verschwinden der OH-Wirkgruppen wird, wie das Experiment zeigt, bei Zusatz von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  offenbar beschleunigt, worüber die nachstehenden Gleichungen Auskunft geben:



Die Bildung von freier KOH ist hier kaum zu erwarten, da diese sofort vom Chromhydroxyd unter Bildung eines Hydroxokomplexes verbraucht wird:

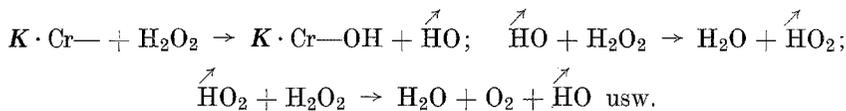


Da diese Verbindung ungesättigt und daher energiereich ist, so ist sie, da sie Radikalstruktur hat, für einen Elektronentransfer einsetz-

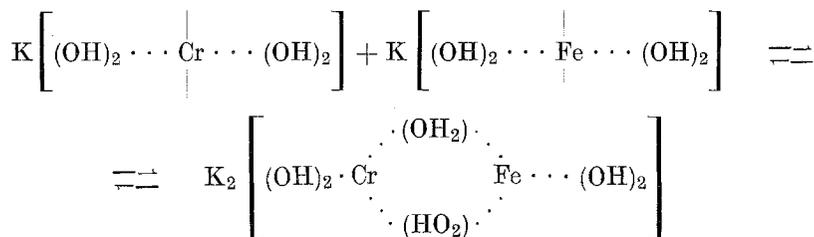
<sup>2</sup> Vgl. A. Krause und I. Garbaczówna, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 297 (1933).

<sup>3</sup> A. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1982 (1936).

bereit<sup>4</sup>, womit die katalytische Umsetzung eingeleitet wird ( $K$  = Komplex):



Wir sind jetzt zeitlich an der Stelle angelangt, wo die durch\* das  $K_4[Fe(CN)_6]$  hervorgerufenen Auswirkungen als reaktionsfördernd notiert wurden. Nun kommen aber noch weitere Umsetzungen hinzu, die u. a. die Bildung eines Fe-haltigen Hydroxokomplexes betreffen, der sich von der analogen Cr-Verbindung dadurch unterscheiden dürfte, daß er weniger leicht und daher erst später entsteht. Wenn das geschehen ist, wird ein Zusammenschluß der beiden ungesättigten Hydroxokomplexe unvermeidlich:



Die hierbei entstehende mehrkernige Komplexverbindung mit OH-(O)-Brückenbildung ist, da sie gesättigt und verort ist, als inaktiv zu bezeichnen, was dem nach 72stdg.  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Einwirkung erreichten Zustand entspricht. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß es sich in sämtlichen Fällen um Oberflächen-Komplexe<sup>5</sup> handelt, die ihre Bildung der Wechselwirkung des Eisen(III)-Chrom(III)-hydroxyd-Trägers mit dem  $K_4[Fe(CN)_6]$  verdanken und vielleicht in einer noch komplizierteren Fassung nach Art der Superkomplexe auftreten.

Bei der Durchführung von zahlreichen Vorversuchen, die für die vorliegenden Untersuchungen benötigt wurden, war auch *Ewa Mazur* beteiligt.

<sup>4</sup> A. Krause, Z. physik. Chem., [N. F.] **30**, 233 (1961).

<sup>5</sup> A. Krause und F. Domka, Chem. Ber. **95**, 371 (1962).