

Über zwei verschiedene Sauerstoffatom-Typen der aktiven Metalloxide

Kurze Mitteilung

Von

Alfons Krause

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

(Eingegangen am 15. Juli 1964)

Wenn die vom Verf. angegebene Radikaltheorie¹, die übrigens mit den modernen Halbleiteroxid-Theorien prinzipiell übereinstimmt², richtig ist, dann müßten an der Oberfläche der aktiven Oxide, die meist makromolekulare Verbindungen sind³, je nach ihrer p- oder n-Fehlordnung überschüssige oder unterschüssige $R-Me-O$ -Akzeptorradikale neben den $R-Me$ -Donatorradikalen vorhanden sein, die für einen Elektronentransfer einsatzbereit sind⁴ ($Me =$ Metallatom; $R =$ das am Gitter hängende Radikal). Daraus folgt, daß in den aktiven Oxiden zwei Arten von energetisch differenten O-Atomen vorhanden sind: Die einen (die Mehrzahl) sind die im Gitter eingezwängten und weniger aktiven; die anderen haben ihren Sitz an den an Elektronen verarmten Akzeptorradikalen und sind energiereicher, da sie exponiert und halbatomar sind.

Diese zunächst rein theoretischen Erwägungen wurden am Beispiel des aktiven (*a*) und inaktiven (*i*) α - Fe_2O_3 unter Mitarbeit von *J. Gaca* experimentell geprüft. Man gewinnt (*a*) und (*i*) durch thermische Behandlung bei 450° bzw. 800° aus dem röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxid (*ra*), das man aus $Fe(NO_3)_3$ -Lösung mit NH_3 -Überschuß bei Raumtemperatur schnell fällt. Nach gründlichem Auswaschen wird (*ra*) an der Luft getrocknet und — ähnlich wie (*a*) und (*i*) — durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) gesiebt. Im H_2O_2 -Zerfall und bei der per-

¹ *A. Krause*, Z. physik. Chem. (N. F.) **30**, 233 (1961).

² Vgl. *G. M. Schwab*, *ibid.* **30**, 238 (1961).

³ *A. Krause*, Z. Naturforsch. **15 b**, 683 (1960); **16 b**, 757 (1961).

⁴ *A. Krause*, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 49 (1962).

Tabelle 1. H_2O_2 -Zerfall bei 37° an je 0,1 g Eisen(III)-hydroxid oder -oxid + 50 cm^3 0,3proz. H_2O_2 Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an $0,1n\text{-KMnO}_4$ (in cm^3) für je 10 cm^3 Reaktionslösung an

Zeit, Min.	<i>ra</i>	<i>a</i>	<i>i</i>	Blindprobe
0	17,6	17,6	17,6	17,6
60	0,8	15,7	17,4	17,5

Tabelle 2. Peroxydatische Indigokarminentfärbung bei 37° an je 0,05 g Eisen(III)-hydroxid oder -oxid + 50 cm^3 0,6proz. H_2O_2 + 10 cm^3 Indigokarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff)

Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.

<i>ra</i>	<i>a</i>	<i>i</i>	Blindprobe
26	200	600	602

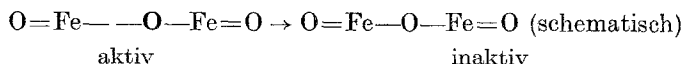
Tabelle 3. 50 cm^3 0,02 *n*-KJ + 50 cm^3 0,3proz. H_2O_2 + je 0,1 g Eisen(III)-hydroxid oder -oxid bei 20° Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an $0,01n\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in cm^3 nach Ablauf von 30 Min. an

<i>ra</i>	<i>a</i>	<i>i</i>	Blindprobe
2,2	3,1	1,0	1,0

oxydatischen Indigocarminentfärbung war (*ra*) wegen seiner zahlreichen OH-Wirkgruppen⁵ erwartungsgemäß am aktivsten, während (*i*) allseits wirkungslos ist (Tab. 1 und 2). Beweiskräftig für das differente Verhalten von (*ra*), (*a*) und (*i*) im Sinne der zu prüfenden These war die Reaktion $2 \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{J}_2 + 2 \text{KOH}$, wobei die Spur KOH übrigens durch die Kohlensäure des destillierten Wassers abgestumpft wird. Führt man in dieses Medium (*ra*) oder (*a*) bzw. (*i*) ein, so erweist sich diesmal (*a*) in gut reproduzierbaren Versuchen als der aktivere Partner (Tab. 3). Durch das bereits vorhandene Jod werden nämlich die OH-Wirkgruppen von (*ra*), die sonst für das katalytische Geschehen verantwortlich sind⁵, infolge Wasserstoffbindung an Jod größtenteils blockiert. Was (*a*) anbelangt, so werden vorteilhafterweise nur die latent kationischen Donatorradikale durch das latent anionische Jod belegt: $\text{O}=\text{Fe}- + \frac{1}{2} \text{J}_2 \rightarrow \text{O}=\text{Fe}-\text{J}$. Die latent anionischen Akzeptorradikale hingegen bleiben frei und können oxydierend (dehydrierend) wirken, weswegen

⁵ A. Krause u. Mitarb., Z. anorg. allgem. Chem. **197**, 301 (1931); **307**, 229 (1961); Mh. Chem. **95**, 203 (1964).

HO_2 -Radikale auftreten, die im Vergleich zu H_2O_2 -Molekeln ein höheres Sauerstoffpotential haben: $\text{O}=\text{Fe}-\text{O}- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}=\text{Fe}-\text{OH} + \text{HO}_2$; $3 \text{ KJ} + \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow 3 \text{ KOH} + 1\frac{1}{2} \text{ J}_2$. Das (*i*) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hat diese Eigenschaften nicht, da es nach Sinterung bei höherer Temperatur (800°) und Gitterausheilung sowohl seiner Radikale als auch der aktiven O-Atome verlustig geht:



Auch (*a*) büßt seine bevorzugte Induktionswirkung ein und unterscheidet sich dann nicht von (*ra*), wenn es infolge Lagerung an der Luft durch Wasserdampf vergiftet wird: $\text{O}=\text{Fe}- + \text{H}_2\text{O} + -\text{O}-\text{Fe}=\text{O} \rightarrow 2 \text{ O}=\text{Fe}-\text{OH}$.

Frisch hergestelltes (*a*), das unverzüglich für die Versuche zu verwenden ist, enthielt 1,2% H_2O , nach $\frac{1}{2}$ stdg. Lagerung 2,1%. Das (*a*) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist solange aktiv wie es die O-Atome hat, die offenbar auch beim Sauerstoffisotopen-Austausch eine Rolle spielen und bei katalytischen Reaktionen sogar gegen die O-Atome der Substratmolekeln ausgetauscht werden, was erstmalig mit Hilfe der Radikalthorie¹ erklärt wurde, die sich übrigens seit Jahren ohne Rückschläge gut bewährt^{1, 4, 6}. Mit den beiden Sauerstoffatom-Typen dürfte auch die meist nicht völlige elektrochemische Ausnutzung des oxidischen Elektrodenmaterials zusammenhängen. Wahrscheinlich wird man überall dort, wo Radikalstrukturen anorganischer oder organischer Verbindungen auftreten, mit den zwei verschiedenen Atomtypen der betr. Elemente zu rechnen haben. Weitere Versuche über aktive Metalloxide sind im Gange.

⁶ A. Krause, Chemiker-Ztg. **85**, 539 (1961); **86**, 83, 273 (1962); **87**, 156 (1963); **88**, 278 (1964).