

# Aktivierungsenergie des $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls im mikroheterogenen System in Gegenwart von Hydrosolen röntgenamorpher Eisen(III)-hydroxide

Von

**Alfons Krause und Maria Rychlewska**

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität und dem Institut für allgemeine Chemie der landwirtschaftlichen Hochschule Poznań (Polen)

*(Eingegangen am 15. Juli 1964)*

Die Hydrosole des röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxids und seines Polymerisationsprodukts katalysieren in einer Reaktion I. Ordnung mit verschiedener Geschwindigkeit den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall, der bei  $27^\circ$  und  $37^\circ$  untersucht wurde. Auch die daraus berechneten Aktivierungsenergien ergaben differente Werte.

Unter den Hydrosolen der Eisen(III)-hydroxide gibt es hydrophobe und auch hydrophile, die eine verschiedene Aktivität bei der Katalyse des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls besitzen<sup>1</sup>. Während die hydrophoben Sole von  $\alpha$ - oder  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  wenig wirksam sind, ist das dunkelrote und völlig klare, hydrophile Sol des röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxids (Orthohydroxid) zweifellos aktiv. Außer dem Orthohydroxid, das übrigens nur ein Vertreter der zahlreichen röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxide ist<sup>2</sup>, wurde auch dessen Polymerisationsprodukt, das röntgenamorphe Polyorthohydroxid<sup>3</sup>, in Solform im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall bei  $27^\circ$  und  $37^\circ$  untersucht, worüber im folgenden berichtet wird.

## Experimenteller Teil

Das gewöhnliche, dem Analytiker geläufige Gel des röntgenamorphen, dunkelbraunen Eisen(III)-hydroxids (Orthohydroxid) wurde aus einer Lösung von  $5 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  in  $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  durch schnelle Fällung mit überschüssi-

<sup>1</sup> A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 229 (1961); vgl. G. M. Schwab und A. Kraut, *ibid.* **295**, 36 (1958).

<sup>2</sup> A. Krause und J. Leżuchowska, Mh. Chem. **95**, 203 (1964).

<sup>3</sup> A. Krause und M. Ciokówna, Z. anorg. allgem. Chem. **204**, 25 (1932).

gem NH<sub>3</sub> bei 18° erhalten und gründlich ausgewaschen. Das Polyorthohydroxid entsteht aus dem Orthohydroxidgel, wenn man letzteres in 1*n*-NaOH 3 Min. kocht<sup>3</sup>. Man wäscht es zweckmäßig mit heißem Wasser und läßt es dann auf dem Filter auskühlen. Zwecks Überführung der beiden Gele in den Solzustand peptisiert man jedes einzeln in Eisen(III)-chloridlösung, die 2 g FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 50 cm<sup>3</sup> enthält. Die anschließend sorgfältig dialysierten Hydrosole sind vollkommen klar und dunkelrot, obschon nicht farbgleich. Das Hydrosol des Polyorthohydroxids ist deutlich dunkler und auch zäher<sup>4</sup> als das Orthohydroxidsol gleichen Fe-Gehalts. In verd. Zustand sind die Sole goldgelb. Die für die nachstehenden Versuche benutzten Hydrosole hatten die folgende Zusammensetzung und Konzentration pro Liter: Orthohydroxidsol (*Ors.*) 18,6 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,46 g Cl. Polyorthohydroxidsol (*Pos.*) 12,8 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,35 g Cl. Wir verwendeten für jeden Einzelversuch 0,54 cm<sup>3</sup> *Ors.* oder 0,78 cm<sup>3</sup> *Pos.*, d. h. je 10 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 200 cm<sup>3</sup> 0,3proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Reaktionspartner werden erst nach Einstellung der gewünschten Temperatur miteinander vermischt und verbleiben dann ohne weitere Konvektion bis zum Abschluß der Messungen im Wasserthermostaten bei 27° oder 37°. Die Geschwindigkeit des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls wurde gasometrisch kontrolliert, indem man in bestimmten Zeitabständen das jeweils entwickelte O<sub>2</sub>-Volumen ermittelte. Die genaue Beschreibung dieser Methode wurde unlängst an anderer Stelle gegeben<sup>5</sup>.

### Ergebnisse

Wie aus den Angaben in Tab. 1 hervorgeht, zersetzen die beiden Hydrosole *Ors.* und *Pos.* die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in einer Reaktion I. Ordnung bei 27° und auch bei 37°, wobei *Pos.* der wirksamere Katalysator ist. Die aus diesen Daten nach der *Arrheniusschen* Formel berechneten Akti-

Tabelle 1. Hydrosole röntgenamorpher Eisen(III)-hydroxide (*Ors.* und *Pos.* = je 10 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall bei 27° und 37° (200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung = cm<sup>3</sup> Gesamt-O<sub>2</sub> s. unten).

Die Zahlenwerte geben die jeweils ermittelte O<sub>2</sub>-Menge in cm<sup>3</sup> an.

Zeit, Min.	<i>Ors.</i>		<i>Pos.</i>	
	27°	37°	27°	37°
240	31,6	84,3	52,7	109,0
300	39,9	99,9	63,7	124,3
360	47,1	111,8	73,0	135,8
Gesamt-O <sub>2</sub>	191,3	197,3	191,3	197,3
$K \cdot 10^3$ im Mittel	0,77	2,33	1,34	3,32
$n$	3,02		2,47	
$E_A$ cal/Mol	20,4 · 10 <sup>3</sup>		16,8 · 10 <sup>3</sup>	

<sup>4</sup> A. Krause, Z. Naturforsch. **16 b**, 757 (1961).

<sup>5</sup> A. Krause und Z. Winowski, Mh. Chem. **94**, 470 (1963).

vierungsenergien  $E_A$  ergaben differente Werte. Während in Gegenwart von *Pos.* die Aktivierungsenergie etwas erniedrigt wird, ist ein solcher Einfluß im Beisein von *Ors.* nicht vorhanden. Im letztgenannten Fall ist auch der Temperaturkoeffizient recht hoch. Vergleichsweise sei die Aktivierungsenergie des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls ohne Katalysator angegeben, die nach früheren Angaben<sup>6</sup>  $18,3 \cdot 10^3$  cal/Mol beträgt.

Die unterschiedlichen Auswirkungen von *Ors.* und *Pos.* in bezug auf die  $E_A$  sind immerhin bemerkenswert und bedürfen einer näheren Erklärung. Obschon beide Hydrosole entschieden feinteilig sind, ist das Hydrosol des Polyorthoferrihydroxids (*Pos.*) doch höhermolekular<sup>3, 4</sup> als das Hydrosol des normalen Orthohydroxids (*Ors.*), das mehr an Kolloidelektrolyte erinnert. Ersteres ist demnach grobteiliger, so daß hier der heterogen-katalytische Charakter des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls etwas mehr hervortreten dürfte, womit eine verstärkte Sorption der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekeln im Vergleich mit *Ors.* zu erwarten ist.

Was schließlich die Molekeln des *Ors.* und *Pos.* anbelangt, so haben die letzteren mehr wirksame OH-Gruppen, an welchen nach Deformierung der chemisorbierten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekel HO- und  $\text{HO}_2$ -Radikale auftreten, die den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall als Akzeptorkatalyse in Gestalt einer Reaktionskette auslösen<sup>1</sup>. Auch bei den entsprechenden Gelen sind ähnliche Unterschiede in ihrer katalytischen Aktivität vorhanden, die seinerzeit mit der größeren OH-Wirkgruppennzahl des Polyorthoferrihydroxids in Zusammenhang gebracht wurden<sup>3, 7</sup>.

<sup>6</sup> A. Krause und S. Magas, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **28**, 329 (1954).

<sup>7</sup> A. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1982 (1936).