

## Über amorphe Festkörper

Die Unterscheidung von röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxyden auf katalytischer Grundlage

Von

**A. Krause und J. Leżuchowska\***

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 5. November 1963)

Es wurden vier verschiedene röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxyde untersucht, die als Redox-Katalysatoren im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall und bei der peroxydatischen  $\text{HCOOH}$ -Oxydation ein individuelles Verhalten zeigten, besonders wenn zuvor bestimmte Effektor-ionen auf der Eisenhydroxyd-oberfläche aufgetragen wurden.

Es gibt eine Anzahl röntgenamorpher Eisen(III)-hydroxyde, unter welchen das aus Ferrisalzlösungen mit Alkali gefällte dunkelbraune Gel, das Orthohydroxyd, am bekanntesten ist. Daneben existieren noch topochemische Hydroxyde sowie ihre Polymerisationsprodukte<sup>1</sup>, die sämtlich röntgenamorph sind und — zum Unterschied von röntgenkristallinen Eisen(III)-hydroxyden — sich in kalter, 32,5proz.  $\text{HNO}_3$  glatt auflösen<sup>1</sup>. Da in bezug auf amorphe Festkörper die üblichen physikochemischen Meßmethoden in der Regel nicht ausreichen, richteten wir schon früher unsere Aufmerksamkeit auf entsprechende chemische Umsetzungen, wobei die Silberferritsynthese gute Dienste leistete<sup>2</sup>. Neuerdings werden im hiesigen Institut die Festkörper auf katalytischer Grundlage geprüft<sup>3</sup>, was sich methodisch recht einfach gestaltet und zufriedenstellende, gut reproduzierbare Ergebnisse in Aussicht stellt. Im vorliegenden Fall be-

\* Vgl. *J. Leżuchowska*, Dissertat. Universität Poznań, 1960.

<sup>1</sup> *A. Krause* und Mitarbeiter, *Z. anorg. allgem. Chem.* **204**, 23 (1932); **211**, 296 (1933); **216**, 377 (1934); *Z. Naturforsch.* **16 b**, 757 (1961).

<sup>2</sup> *A. Krause* und Mitarb., *Z. anorg. allgem. Chem.* **197**, 301 (1931); **306**, 216 (1960).

<sup>3</sup> *A. Krause*, *Bull. Soc. amis Sci. Poznań B* **13**, 155 (1956); *Chemiker-Ztg.* **87**, 321 (1963); *A. Krause* und *F. Domka*, *Mh. Chem.* **94**, 793 (1963).

dienten wir uns der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung und der peroxydatischen  $\text{HCOOH}$ -Oxydation bei  $37^\circ$ <sup>4</sup>, wobei die erwähnten Eisenhydroxyde als gute Katalysatoren hervortraten, insbesondere dann, wenn man diese als Träger benutzt und entsprechende Effektorionen aufträgt.

### Beschreibung der Versuche

Für die nachstehenden Versuche wurden die folgenden röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxyde hergestellt: Gewöhnliches, dunkelbraunes Eisenhydroxyd (Orthohydroxyd I), das aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit überschüssiger  $\text{NH}_3$ -Lösung schnell gefällt, sorgfältig ausgewaschen und an der Luft bei Raumtemp. getrocknet wurde. — Das topochemische, ziegelfarbige Iso-Orthohydroxyd II entsteht durch  $\text{NH}_3$ -Behandlung eines hellgelben, röntgenamorphen basischen Eisen(III)-sulfats, das ein Koagulationsprodukt des dunkelroten Hydrosols ist, das beim Versetzen einer  $\text{FeSO}_4$ -Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $20^\circ$  entsteht<sup>5</sup>. — Ein Polymerisationsprodukt von I, das Polyorthohydroxyd III, gewinnt man durch 3 Min. langes Kochen des Gels I in 1 *n*- $\text{NaOH}$ <sup>6</sup>. — Auch das Polymerisationsprodukt IV wurde ganz ähnlich wie III aus Gel II hergestellt<sup>5</sup>. Es ist ein wenig dunkler und röter als II.

Zwecks Prüfung der katalytischen Eigenschaften der obigen Eisenhydroxyde untersuchten wir den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall und die peroxydatische  $\text{HCOOH}$ -Oxydation bei  $37^\circ$ . Ersterer wurde manganometrisch, letztere alkalimetrisch kontrolliert. In beiden Fällen kamen auch noch Effektorionen zur Verwendung, die in einer Menge von je 1 mg oder 0,1 mg pro 1  $\text{cm}^3$  einer entsprechenden Salzlösung auf 0,1 g oder 0,05 g der luftgetrockneten Eisenhydroxyde aufgetragen wurden, bevor man diese mit 300  $\text{cm}^3$  0,3 proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. mit 150  $\text{cm}^3$  0,6 proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 150  $\text{cm}^3$  0,1 *n*- $\text{HCOOH}$  bei  $37^\circ$  versetzte. Die einmal gründlich umgeschwenkten Reaktionsgemische sind im Wasserthermostaten bei  $37^\circ$  bis zum Abschluß der Messungen ruhig stehen zu lassen.

### Ergebnisse

Tab. 1 bringt eine kurze Charakteristik der einzelnen Eisen(III)-hydroxyde, deren katalytisches Verhalten durch die Ergebnisse der nachstehenden Tabellen wiedergegeben wird. Im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall zeigen die Eisen-

Tabelle 1. Eigenschaften der amorphen luftgetrockneten Eisen(III)-hydroxyde

Nr.	Untersuchtes Hydroxyd	Farbe nach Zerpulvern	% $\text{H}_2\text{O}$ ~	Scheinbare Dichte (relativ)
I	Orthohydroxyd	braun	30	1
II	Iso-orthohydroxyd	ziegelfarbig	32	0,60
III	Polyorthohydroxyd	braun	24	1,01
IV	Polymerisationsprodukt von II	etwas röter und dunkler als II	25	0,63

<sup>4</sup> A. Krause und M. Gawrychowa, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 439 (1937).

<sup>5</sup> A. Krause und I. Garbaczówna, Z. anorg. allgem. Chem. **211**, 296 (1933).

<sup>6</sup> A. Krause und M. Ciokówna, Z. anorg. allgem. Chem. **204**, 23 (1932).

hydroxyde gewisse Unterschiede, worüber bereits früher berichtet wurde<sup>7</sup>. Das Hydroxyd IV hat eine größere Oberfläche, ist aber dennoch der schlechtere Katalysator (Tab. 2). Das hat seinen Grund darin, daß hier

Tabelle 2.  $H_2O_2$ -Zersetzung bei  $37^\circ$  an 0,05 g röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxyden bei Zusatz von je 1 mg  $Co^{2+} + Mn^{2+}$ . Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 *n*- $KMnO_4$  (in  $cm^3$ ) für je 10  $cm^3$  Reaktionslösung an

Zeit, Stdn.	I	II	III	IV	I + Ionen	II + Ionen	III + Ionen	IV + Ionen	Ionen allein	Blindprobe
0	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7	19,7
2	9,2	8,9	8,5	9,8	7,8	9,6	6,3	11,4	18,9	19,3
3	6,1	5,6	5,6	6,8	4,4	6,0	2,6	8,4	18,4	19,1

vielmehr die strukturehemischen Eigentümlichkeiten der Hydroxyd-Oberfläche bzw. die Zahl der aktiven OH-Wirkgruppen maßgebend sind<sup>2, 7</sup>. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Eisenhydroxyden treten noch deutlicher hervor, wenn man mit diesen zusammen Effektorionen bzw. Promotorionen verwendet. Unter der großen Zahl der Versuche, die in diesem Zusammenhang durchgeführt wurden, seien nur die wichtigsten angeführt. Interessant ist das Verhalten des Ionenpaares  $Co^{2+} + Mn^{2+}$  ( $CoCl_2 + MnSO_4$ -Lösung) gegenüber den amorphen Hydroxyden. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, werden I und III durch die Ionenkombination aktiviert, während II und IV, insbesondere das letztere, durch die beiden Ionen in ihrer  $H_2O_2$ -zersetzenden Wirkung gehemmt werden. Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich übrigens die Beziehungslosigkeit von Oberfläche und katalytischer Aktivität.

Auch die peroxydatischen Eigenschaften der Eisenhydroxyde können zu ihrer Unterscheidung gut ausgewertet werden. Nach den Angaben in Tab. 3 zeigen dieselben bereits allein (ohne Effektorionen) deutliche Unterschiede hinsichtlich der Oxydationsgeschwindigkeit von  $HCOOH$  mit  $H_2O_2$ . Diese Unterschiede sind in Gegenwart des  $Cu^{2+}$ -Promotorions noch überzeugender, das ein ausgezeichneter Aktivator ist<sup>8</sup> (Tab. 3). Im Gegensatz dazu wird beim Auftragen des Ionendrillings  $Co^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + Al^{3+}$  {Lösungsgemisch von  $CoCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] + AlCl_3$ } eine Hemmwirkung beobachtet, die aber individuell ist und demgemäß für die Charakteristik der röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxyde voll ausgenutzt werden kann.

Betreffend Erklärung der aktivierenden bzw. hemmenden Wirkung von Effektorionen, die entweder auf der Bildung von ungesättigten, energie-

<sup>7</sup> A. Krause, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 637 (1939).

<sup>8</sup> A. Krause, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 637 (1939).

reichen oder gesättigten Oberflächen-Komplexverbindungen beruht, sei auf frühere Mitteilungen verwiesen<sup>9</sup>.

Tabelle 3. Peroxydatische HCOOH-Oxydation an 0,1 g röntgen-amorphen Eisen(III)-hydroxyden bei Zusatz von 0,1 mg  $\text{Cu}^{2+}$  bzw. je 1 mg  $\text{Co}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Al}^{3+}$  („Ionen-drilling“)

Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,02 *n*-NaOH (in  $\text{cm}^3$ ) für je 10  $\text{cm}^3$  Reaktionslösung an

Zeit, Stdn.	I	II	III	IV	I + $\text{Cu}^{2+}$	II + $\text{Cu}^{2+}$	III + $\text{Cu}^{2+}$
0	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9
3	14,6	11,5	15,8	15,2	7,9	4,2	9,5
5	7,5	4,1	10,3	9,4	2,0	0,5	4,3

  

IV + $\text{Cu}^{2+}$	I + Ionen- drilling	II + Ionen- drilling	III + Ionen- drilling	IV + Ionen- drilling	$\text{Cu}^{2+}$ allein	Ionen- drilling allein	Blind- probe
24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9	24,9
8,8	14,9	15,9	16,7	18,7	24,5	24,3	24,8
3,1	8,5	9,0	12,1	15,4	24,3	23,7	24,6

<sup>9</sup> Vgl. z. B. A. Krause und Mitarb., Naturwissensch. **50**, 518 (1963).