

Aktivierungsenergie des H_2O_2 -Zerfalls in Gegenwart einiger Hydroxyd- und Oxydkatalysatoren

Von

A. Krause, F. Domka, E. Kukielka und J. Orlikowska

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

(Eingegangen am 9. Dezember 1963)

Es wurde der H_2O_2 -Zerfall in Gegenwart von röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxyd, Kobalt(II)-hydroxyd und Kupfer(II)-oxyd bei 27° und 37° untersucht, wobei es sich in sämtlichen Fällen um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Anschließend wurde der Temperaturkoeffizient und die Aktivierungsenergie berechnet.

Gelegentlich unserer früheren Versuche, die den H_2O_2 -Zerfall in Gegenwart verschiedener $\text{Pb}(\text{OH})_2$ -Katalysatoren betrafen¹, wurde festgestellt, daß trotz reaktionsfördernder Wirkung der letzteren die Aktivierungsenergie kaum erniedrigt wird. Diese betrug für den H_2O_2 -Zerfall ohne Katalysator $1,89 \cdot 10^4$ cal/Mol, während im Beisein von $\text{Pb}(\text{OH})_2$ der Betrag von $1,7 \cdot 10^4$ cal/Mol nicht unterschritten werden konnte. Es war daher von Interesse, die Auswirkungen noch anderer Hydroxyd- und auch Oxydkatalysatoren zu prüfen, um weiteres Zahlenmaterial über die Aktivierungsenergie des H_2O_2 -Zerfalls im heterogenen System zu gewinnen, worüber übrigens in der Literatur nur wenig Angaben vorhanden sind². Als Katalysatoren wurden für die nachstehenden Untersuchungen das röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxyd, das Kobalt(II)-hydroxyd und Kupfer(II)-oxyd verwendet.

Experimenteller Teil

Röntgenamorphes Eisen(III)-hydroxyd (Orthohydroxyd) wurde aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit überschüssigem NH_3 bei 18° schnell gefällt, gründlich ausgewaschen und an der Luft bei Raumtemp. getrocknet. Der Wasser-

¹ A. Krause und St. Magas, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 28, 329 (1954).

² Vgl. W. Machu, Das Wasserstoffsuperoxyd, Wien 1951; W. C. Schumb, C. N. Satterfield und R. L. Wentworth, Hydrogen Peroxide, New York 1955.

gehalt eines solchen Präparates betrug rund 30%. Kobalt(II)-hydroxyd fällten wir aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit überschüssiger NaOH -Lösung im mol. Verh. 1:2,5, wonach weiter wie beim Eisenhydroxyd verfahren wurde. Das luftgetrocknete rosafarbige Gel enthielt 27,5% H_2O . Zwecks Gewinnung von Kupfer(II)-oxyd schlägt man zunächst $\text{Cu}(\text{OH})_2$ durch Zusammenbringen von CuSO_4 -Lösung mit überschüssiger NaOH -Lösung nieder (mol. Verh. 1:2,2) und kocht das Reaktionsgemisch 1 Stde. lang, wobei schwarzes CuO entsteht, dessen Wassergehalt nach Lufttrocknung sich auf 2% H_2O beläuft. Zuletzt sibt man sämtliche Präparate durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm).

Der H_2O_2 -Zerfall wurde bei 27° und 37° untersucht. Zu diesem Zweck versetzt man eine bestimmte Menge des betr. Hydroxydkatalysators mit 150 cm^3 0,3proz. H_2O_2 und läßt das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch im Wasserthermostaten bei 27° bzw. 37° ohne Konvektion bis zum Abschluß der Messungen ruhig stehen. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man der über dem Bodenkörper befindlichen Lösung 10 cm^3 -Proben, um die jeweils vorhandene H_2O_2 -Konzentration manganometrisch zu ermitteln.

Ergebnisse

$\text{Co}(\text{OH})_2$ ist zweifellos der relativ beste Katalysator im H_2O_2 -Zerfall. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion entspricht in sämtlichen Fällen zufriedenstellend einer Reaktion 1. Ordnung, und zwar sowohl bei 27° als

Tabelle 1. H_2O_2 -Zerfall bei 27° und 37° an 20 mg röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxyd bzw. 5 mg $\text{Co}(\text{OH})_2$ bzw. 20 mg CuO . Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 n-KMnO₄ (in cm^3) für je 10 cm^3 Reaktionslösung an

Zeit in Min.	Eisenhydroxyd		$\text{Co}(\text{OH})_2$		CuO		Blind- probe 37°
	27°	37°	27°	37°	27°	37°	
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
60	14,5	11,2	13,2	9,2	14,2	9,8	17,4
120	11,7	7,0	9,8	4,8	11,0	4,9	17,3
180	9,2	4,3	7,4	2,4	8,5	2,5	17,2
240	7,6	2,7	—	—	6,5	—	17,1
$K \cdot 10^3$							
Mittel	3,4	7,7	4,8	10,9	3,9	10,4	—
n	2,27		2,27		2,67		—
E_A	15,2 · 10 ³ cal/Mol		15,3 · 10 ³		18,2 · 10 ³		—

auch bei 37°. Aus diesen Daten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind, wurde der Temperaturkoeffizient n sowie die Aktivierungsenergie E_A nach der Arrheniusschen Formel berechnet und ergab die in Tab. 1 angegebenen Zahlen.

Man sieht, daß das Eisen(III)-hydroxyd und das Kobalt(II)-hydroxyd die Aktivierungsenergie etwas herabsetzen, während der CuO -Katalysator

dies nicht tut. Man wird daher — besonders im letztgenannten Fall — annehmen müssen, daß der betr. Katalysator auch noch dadurch reaktionsbeschleunigend wirken kann, daß er an seinen aktiven Zentren eine Deformierung bzw. Orientierung der chemisorbierten H_2O_2 -Molekel hervorruft³: $\text{H}^{+1}\text{O}^{-1}\text{O}^{-1}\text{H}^{+1} \rightarrow \text{H}^{+1}\text{O}^{-2}\text{H}^{+1}$. Die letztgenannte Molekel

O^0

dürfte wegen ihres O^0 -Sauerstoffes viel leichter der Zersetzung unterliegen als die nichtdeformierte Molekel.

³ A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 229 (1961).