

Aluminiumoxydhydrat und dessen katalytisches Verhalten

Über amorphe Festkörper

(Kurze Mitteilung)

Von

A. Krause und F. Domka

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

(Eingegangen am 27. Dezember 1963)

In Fortführung unserer Versuche über amorphe Festkörper¹ wurde ein röntgenamorphes Al-Oxydhydrat untersucht, das aus $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge *n*-NaOH bei Raumtemperatur gefällt, sorgfältig ausgewaschen, an der Luft getrocknet und durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) gesiebt wurde. In diesem Zustand hatte es die folgende Zusammensetzung: 47,3% Al_2O_3 ; 49,9% H_2O ; 2,5% SO_3 . Der Sulfatgehalt ist zwar nicht unbedeutend, doch ist dieses Oxydhydrat röntgenamorph und nähert sich mit seiner großen Oberfläche dem vor kurzem beschriebenen topochemischen Al-Oxydhydrat². Seine scheinbare Dichte ist nur halb so groß wie die des gewöhnlichen, aus Al-Sulfatlösung mit NH_3 -Überschuß gefällten Al-Oxydhydrats. Nach früheren Angaben ist letzteres, infolge OH-Gruppenmangel³, ein schlechter Redox-katalysator⁴, was auch durch die vorliegenden Versuche bestätigt wurde.

Die peroxydatische Indigocarminentfärbung kann durch Al-Oxydhydrat sogar gehemmt werden, und die Aktivierung durch aufgetragene Promotor-ionen (Cu^{2+} oder Cr^{3+}) ist gering, wobei nur Co^{2+} als überaus starker Aktivator (bis zu 10^{-10} g Co^{2+} herab)⁵ eine Ausnahme macht. Außer einigen indifferenten Kationen (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) verstärken die

¹ Vgl. A. Krause und Mitarb., Mh. Chem. **94**, 470 (1963); **95**, 203 (1964).

² A. Krause und J. Leżuchowska, Naturwissensch. **50**, 440 (1963).

³ A. Krause, Kolloid-Z. **72**, 18 (1935); **75**, 288 (1936); Z. anorg. allgem. Chem. **306**, 223 (1960).

⁴ A. Krause und Mitarb., Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **28**, 377 (1954); **31**, 421 (1957).

⁵ A. Krause und S. Zieliński, Z. anorg. allgem. Chem. **306**, 102 (1960).

meisten anderen noch mehr die Hemmwirkung, wie aus Tab. 1 hervorgeht. Der stärkste Inhibitor ist in diesem Falle zweifellos das La^{3+} -Ion, dessen inhibitorische Eigenwirkung allerdings nicht unbedeutend ist.

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminfärbung bei 37° an 10 mg Aluminiumoxydhydrat (*Tr*) bei Zusatz von Ag^+ , Mn^{2+} oder UO_2^{2+} (je 1 mg) resp. La^{3+} (0,01 mg).

Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.

<i>Tr</i>	<i>Tr</i> + Ag^+	<i>Tr</i> + Mn^{2+}	<i>Tr</i> + UO_2^{2+}	<i>Tr</i> + La^{3+}	Ag^+	Mn^{2+}	UO_2^{2+}	La^{3+}	Blindprobe
750	940	980	865	1200	570	610	440	750	580

Am überzeugendsten dürfte wohl die Giftwirkung des Silbers sein, da das Ag^+ -Ion von sich aus (ohne Al-Oxydhydrat-Träger) sich fast genauso verhält wie die Blindprobe. Interessant ist ferner die Wirkungsweise des UO_2^{2+} -Ions, dessen Hemmwirkung außer Frage steht, obschon es allein (ohne Träger) die Indigocarminfärbung immerhin katalysiert. Auf Grund dieser Befunde wird eine zufriedenstellende Charakterisierung des röntgenamorphen Al-Oxydhydrats auf katalytischer Grundlage ermöglicht.

Zwecks Ausführung der katalytischen Versuche befeuchtet man zunächst 10 mg Al-Oxydhydrat mit 1 ccm einer entsprechenden Salzlösung [AgNO_3 , MnSO_4 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{La}(\text{NO}_3)_3$], die in 1 ccm je 1 mg der ersten 3 Kationen bzw. 0,01 mg La^{3+} enthält. Nach Ablauf von 12 Min. versetzt man den betr. Mischkatalysator mit 50 ccm 0,6proz. H_2O_2 -Lösung und 10 ccm Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37° . Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne Konvektion im Wasserthermostaten bei 37° .

Zum Abschluß noch ein Hinweis: Da die Hemmwirkung des Al-Oxydhydrats darauf beruht, daß dessen wenige aktive Stellen durch den stark sorbierten Farbstoff blockiert werden, was in Gemeinschaft mit den in Tab. 1 genannten Kationen noch deutlicher hervortritt, so ist es verständlich, daß bei gleichbleibender Substratkonzentration, aber großer Al-Oxydhydratmenge ($> 0,5$ g) dessen ursprüngliche Hemmwirkung in eine reaktionsfördernde umschlägt⁴. Nunmehr ist nämlich die Menge des Katalysators so groß, daß nicht alle aktiven Stellen durch das sorbierte Indigocarmin blockiert werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst von der Verwendung größerer Al-Oxydhydratmengen abgesehen. Die Versuche werden fortgesetzt.