

Die H_2O_2 -zersetzende und synergetische Wirkung der Ionen Ag^+ und WO_4^{2-} im homogenen und heterogenen System

Von

A. Krause und J. Orlikowska*

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

(Eingegangen am 9. Dezember 1963)

Die Ionen Ag^+ und WO_4^{2-} wirken bereits in wäbr. Lösung leicht superadditiv. Wenn man sie auf einem $\text{Be}(\text{OH})_2$ -Träger unterbringt, tritt ihre synergetische Wirkung im H_2O_2 -Zerfall noch deutlicher hervor. Dessen Geschwindigkeit entspricht in sämtlichen Fällen einer Reaktion I. Ordnung.

Die synergetische Wirkung von Ionenpaaren in Redoxsystemen wurde verschiedentlich schon früher beobachtet und ist besonders am Beispiel von Fe^{3+} und Cu^{2+} ausführlicher studiert worden¹. Diese beiden Ionen zeigen bereits im homogenen System superadditive Wirkung, die sich, falls man einen entsprechenden Träger bereitstellt, noch weiter verstärkt. So konnte beobachtet werden, daß bei Verwendung von festem röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxyd mit $\text{Cu}(\text{II})$ -hydroxyd ein überaus aktiver Katalysator gewonnen wird, der die peroxydatische HCOOH -Oxydation mit großer Geschwindigkeit katalysiert¹. Was das Ionenpaar Ag^+ und WO_4^{2-} betrifft, so konnte auch diesmal festgestellt werden, daß ihre synergetische Wirkung im heterogenen System viel stärker ist als im homogenen System. Als Träger wurde für die nachstehenden Versuche festes Berylliumhydroxyd verwendet.

Experimenteller Teil

Das Berylliumhydroxyd wurde aus $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit der stöchiometrisch erforderlichen NaOH -Menge bei Raumtemp. gefällt. Der sorgfältig ausgewaschene und an der Luft getrocknete weiße Niederschlag ist nach dem Zerpulvern durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,125 mm) zu

* Vgl. *J. Orlikowska*, Diss. Universität Poznań (1962).

¹ *A. Krause* in *G. M. Schwabs Handb. Katalyse*, III (Biokatalyse), Wien 1941; *A. Krause* und *E. Nowakowski*, *Mh. Chem.* **94**, 81 (1963).

sieben. In diesem Zustand hatte das Präparat die folgende Zusammensetzung: 49,7% BeO; 48,7% H₂O; 1,7% CO₂. Für jeden Einzelversuch verwendet man 100 mg Be(OH)₂ und befeuchtet es mit 1 ccm Na₂WO₄-Lösung (= 1 mg WO₄²⁻) und weiter mit 1 ccm AgNO₃-Lösung (= 1 mg Ag⁺). Nach Ablauf von 15 Min. wird nach Zusatz von 150 ccm 0,3proz. H₂O₂-Lösung das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch im Wasserthermostaten bei 37° bis zum Abschluß der Messungen ruhig stehengelassen. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10 ccm-Proben, um die jeweils vorhandene H₂O₂-Konzentration manganometrisch zu ermitteln.

Ergebnisse

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, haben die Ag⁺-Ionen (1 mg) im H₂O₂-Zerfall praktisch keinen Einfluß, während die WO₄²⁻-Ionen (1 mg) ein wenig wirksamer sind. Diese Wirkung verstärkt sich zusehends, wenn WO₄²⁻-

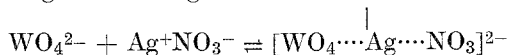
Tabelle 1. H₂O₂-Zerfall bei 37° in Gegenwart von WO₄²⁻- und Ag⁺-Ionen mit und ohne Be(OH)₂-Träger (*Tr*). Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1 *n*-KMnO₄ (in ccm) für je 10 ccm Reaktionslösung an

Zeit in Min.	WO ₄ ²⁻	Ag ⁺	WO ₄ ²⁻ + Ag ⁺	Blind- probe	<i>Tr</i>	<i>Tr</i> + Ag ⁺	<i>Tr</i> + WO ₄ ²⁻	<i>Tr</i> + WO ₄ ²⁻ + Ag ⁺
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
20	16,8	—	16,0	—	—	—	—	11,6
30	—	17,4	—	17,5	17,5	16,9	16,7	—
40	16,0	—	14,6	—	—	—	—	7,7
60	15,4	17,3	13,5	17,4	17,4	16,5	16,0	5,4
<i>K</i> · 10 ³ im Mittel	2,3	0,15	4,5	0,1	0,1	1,2	1,6	20,0

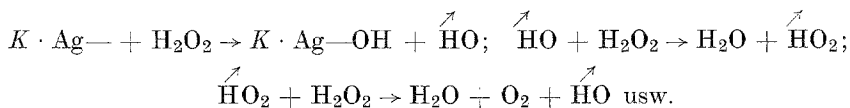
und Ag⁺ zugleich verwendet werden. Siehe hierzu die Geschwindigkeitskonstanten *K* in Tab. 1, die für eine Reaktion I. Ordnung berechnet wurden und gute Übereinstimmung zeigten. Wenn man dagegen die Aktivität der beiden Ionen im heterogenen System vergleicht, indem man Be(OH)₂ als ihren Träger verwendet, so fällt diese Gegenüberstellung entschieden zugunsten des heterogenen Systems aus, wiewohl Be(OH)₂ als solches die H₂O₂-Zersetzung praktisch nicht katalysiert. Wenn man Ag⁺ allein auf Be(OH)₂ aufträgt, so wird die Sachlage nur etwas gebessert. Falls WO₄²⁻-Ionen an Stelle von Ag⁺ treten, ist das Bild ähnlich wie zuvor. Erst wenn WO₄²⁻ und Ag⁺ sich gemeinsam auf dem Be(OH)₂-Träger befinden, entsteht ein überaus aktiver Dreistoff-Katalysator. Die synergetische Wirkung des Ionenpaares tritt also im heterogenen System zweifellos deutlicher hervor als im homogenen System (Tab. 1).

Daraus folgt, daß die beiden Ionen nach ihrer Adsorption auf der Oberfläche des Trägers mit diesem in eine Wechselwirkung treten, die in

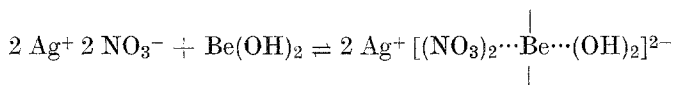
der Bildung von Oberflächen-Komplexverbindung ihren Ausdruck findet². Derartige Verbindungen können allerdings schon in der homogenen Lösung, infolge Umsetzung zweier Salze evtl. aufkommen, worüber die folgende Gleichung Auskunft gibt:



Eine solche Verbindung ist jedoch stets unvollkommen, sozusagen unfertig bzw. ungesättigt und daher energiereich. Sie ist mit Strukturfehlern behaftet, welche als Radikale³ gedeutet werden können, die für einen Elektronentransfer einsatzbereit sind, wodurch die katalytische Umsetzung eingeleitet wird ($K = \text{Komplex}$):



Falls nun die beiden Salze trägerständig werden, so sind die Ansichten für das Zustandekommen eines Katalysators als fehlerhafte Verbindung sogar noch günstiger als zuvor. Letztere ist schon dann vorhanden, wenn nur *ein* Salz mit dem Träger in Wechselwirkung tritt:



Beim Auftragen zweier Salze entstehen, falls nicht ihre antagonistischen Wirkungen zufällig ins Spiel kommen⁴, noch kompliziertere, wahrscheinlich superkomplexartige Verbindungen mit Zentralatomstellen erster und zweiter Güte, die durch die zur Verfügung stehenden Kationen besetzt werden können. Nur sind solche Oberflächenkomplexe, wie sie im vorliegenden Fall bei Träger/Ion₁/Ion₂-Katalysatoren möglich sind, vom strukturellen Idealzustand naturgemäß weit entfernt und bieten daher ein gutes Material für einen wirksamen Katalysator.

² Vgl. *A. Krause* und *F. Domka*, Chem. Ber. **95**, 371 (1962).

³ Vgl. *A. Krause* und *I. Plura*, Z. anorg. allgem. Chem. **319**, 12 (1962).

⁴ *A. Krause*, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **27**, 9 (1953); *A. Krause* und *Z. Winowski*, Mh. Chem. **94**, 472 (1963).