

# Ein seltener Fall aktiver $\text{Na}^+$ -Ionen in der heterogenen Lösungskatalyse

Kurze Mitteilung

Von

**Alfons Krause, F. Domka und P. Meteniowski**

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

*(Eingegangen am 12. Februar 1964)*

Gelegentlich unserer Versuche, die das katalytische Verhalten verschiedener Elemente in Redox-Systemen betrafen, haben wir immer wieder die Beobachtung machen können, daß die  $\text{Na}^+$ -Ionen in der heterogenen Lösungskatalyse praktisch unwirksam sind. Erst neuerdings, als wir dazu übergingen, die homogene Redox-Lösungskatalyse zu studieren<sup>1</sup>, ergaben sich Anzeichen, die auf eine synergetische Wirkung der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen schließen ließen. Es handelt sich dabei um die Tatsache, daß in einer verdünnten Natriumacetatlösung mit pH-Werten unter 7 Spurenmengen von  $\text{CoCl}_2$ , das an sich im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall fast indifferent ist, hochaktiv werden<sup>2</sup>. Da nun mit fortschreitender Verdünnung der Natriumacetatlösung die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -zersetzende Wirkung der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen mehr und mehr abnimmt, so folgt daraus, daß die  $\text{Co}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen in ihrer Wirkung aufeinander angewiesen sind, so daß man also ebenso von einer Aktivität der  $\text{Na}^+$ -Ionen in diesem System sprechen kann. Soeben fanden wir, daß letztere auch im heterogenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall wirksam sein können, wenn sie sich auf einem Aluminiumoxydhydrat/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Mischträger befinden. Man vergleiche hierzu die Tab. 1 und die betr. Geschwindigkeitskonstanten  $K$ , die für eine Reaktion I. Ordnung berechnet wurden und gute Übereinstimmung zeigten.

<sup>1</sup> A. Krause und Mitarb. Mh. Chem. **94**, 81 (1963); Z. anorg. allgem. Chem. **319**, 12 (1962); Z. physik. Chem. [N. F.] **35**, 65 (1962).

<sup>2</sup> A. Krause und E. Nowakowski, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

Den genannten Mischträger fällt man aus einem Lösungsgemisch von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (Mol.-Verh.  $\text{CoO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ ) mit der stöchiometrisch erforderlichen  $\text{NaOH}$ -Menge bei Raumtemp. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wird nach Lufttrocknung gepulvert und durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) gesiebt. In diesem Zustand beträgt sein Wassergehalt 33,9%  $\text{H}_2\text{O}$ , der  $\text{SO}_3$ -Gehalt 1,6%.

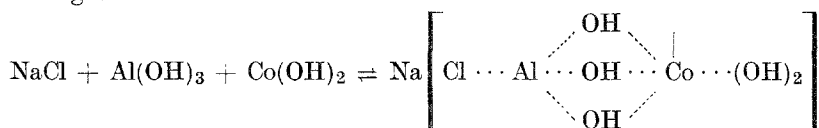
Tabelle 1.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall bei 37° an 10 mg Aluminiumoxydhydrat/ $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Mischträger ( $Tr$ ) bei Zusatz von 1 mg  $\text{Na}^+$ . Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1n- $\text{KMnO}_4$  (in  $\text{cm}^3$ ) für je 10  $\text{cm}^3$  Reaktionslösung an

Zeit, Min.	$Tr$	$Tr + \text{Na}^+$	$\text{Na}^+$ allein	$\text{H}_2\text{O}_2$ allein
0	17,6	17,6	17,6	17,6
60	16,0	14,2	17,2	17,4
120	14,7	11,8	17,0	17,3
180	13,0	9,5	16,7	17,2
240	11,5	7,2	16,5	17,1
$K \cdot 10^3$ im Mittel	1,7	3,5	0,3	0,15

Zwecks Prüfung des katalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls befeuchtet man zunächst 10 mg des Mischhydroxyds mit 1  $\text{cm}^3$   $\text{NaCl}$ -Lösung (= 1 mg  $\text{Na}^+$ ) und versetzt diese nach Ablauf von 12 Min. mit 150  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,3proz. Lösung) bei 37°. Nach einmaligem gründlichem Umschwenken verbleibt das Reaktionsgemisch ohne weitere Konvektion bis zum Abschluß der Messungen im Wasserthermostaten bei 37°. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man aus der über dem Bodenkörper befindlichen Lösung 10  $\text{cm}^3$ -Proben, um die jeweils vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration manganometrisch zu ermitteln.

Hervorzuheben ist, daß auf einem Mischträger, den man statt durch Gemeinschaftsfällung ( $Gf$ ) als mechanisches Gemenge ( $mM$ ) der beiden Hydroxyde herstellt, die  $\text{Na}^+$ -Aktivität weit schwächer hervortritt. Derartige Unterschiede zwischen  $Gf$  und  $mM$  wurden auch bei anderen Mischhydroxyden schon öfters beobachtet und scheinen sich als Regel zu bewähren<sup>3</sup>.

Zum Abschluß noch einige Bemerkungen über die Wirkungsweise der auf dem  $Gf$ -Mischträger untergebrachten  $\text{Na}^+$ -Ionen. Offenbar kommt unter Beteiligung der letzteren eine aktive Oberflächen-Komplexverbindung zu Stande, die ein mehrkerniges Anion mit  $\text{OH}$ -( $\text{OH}$ )-Brückenbildung umfaßt:



<sup>3</sup> A. Krause und F. Domka, Mh. Chem. 94, 793 (1963); Naturwissensch., im Druck; Chemiker-Ztg., im Druck.

Da Kobaltkomplexe in der Regel sechszählig sind, ist in der obigen Formel zumindest eine ligandenfreie Stelle vorhanden, so daß  $K \cdot \text{Co}$ -Donatorradikale (mit quasifreien Elektronen) auftreten, an welchen die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung als Akzeptorkatalyse in Gestalt einer Reaktionskette ausgelöst wird ( $K = \text{Komplex}$ ):

