

# Röntgenstruktur und katalytische Eigenschaften eines amphoteren Dreihydroxids

(Kurze Mitteilung)

Von

**A. Krause und F. Domka**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 4. August 1965)

In einer Reihe von Experimentaluntersuchungen über amphotere Mischhydroxide konnte festgestellt werden, daß diese bei gleicher Zusammensetzung ein unterschiedliches Verhalten als Redox-Katalysatoren zeigten, wenn sie entweder als Gemeinschaftsfällungen (*ggf.*) oder als mechanische Gemenge (*m. G.*) bereitgestellt wurden<sup>1</sup>. Da die Röntgenaufnahmen von *ggf.* und *m. G.* fast ausnahmslos übereinstimmten, boten sie kaum eine Diskussionsgrundlage — welche übrigens völlig gegenstandslos wurde, wenn das betr. Mischhydroxid röntgenamorph war. In solchen Fällen blieb dann nichts weiter übrig, als solche Mischhydroxide auf katalytischer Grundlage zu prüfen und zu identifizieren, was auch zu recht befriedigenden Ergebnissen führte<sup>1</sup>. Bisher verwendeten wir durchweg Zueihydroxide für diese Versuche, die neuerdings mit verschiedenen Dreihydroxiden fortgesetzt wurden und Gegenstand ausführlicher Untersuchungen waren<sup>2</sup>.

Hier wird über ein Beispiel dieser Art berichtet, das zu den interessanteren gehört und ein aus dem topochemischen röntgenamorphen Eisen-(III)-hydroxid +  $\text{Co}(\text{OH})_2$  +  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  bestehendes Dreihydroxid betrifft. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist das *m. G.* des Dreihydroxids ein wirkungsvollerer Katalysator als das *ggf.* Diese Unterschiede treten noch deutlicher hervor, wenn man entsprechende Promotorionen ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) aufträgt. Letztere aktivieren ganz bedeutend *m. G.*, während beim *ggf.* die

<sup>1</sup> Vgl. A. Krause und F. Domka, Mh. Chem. **94**, 793 (1963); A. Krause und J. Orlikowska, Mh. Chem. **96**, 679 (1965); A. Krause und L. Wachowski, Mh. Chem. **96**, 959 (1965).

<sup>2</sup> Vgl. F. Domka, Dissertation Universität Poznań (1962).

genannten Ionen eine deutliche Hemmwirkung in Bezug auf die peroxydatische Indigocarminentfärbung verursachen. Da die scheinbare Dichte des *m. G.* (relativ = 1) kleiner ist als die des *ggf.* (1,33), so ist ersteres demnach oberflächengrößer, was man von einem besseren Katalysator normalerweise auch erwartet, wiewohl diese Regel durchaus nicht immer zutreffend ist<sup>3</sup>.

Am überraschendsten waren aber die Röntgenaufnahmen, wonach die *ggf.*-Präparate weit stärker verbreiterte und schwächere Linien zeigten als die *m. G.* Dieser Befund könnte leicht zu Irrtümern Anlaß geben, wenn

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminentfärbung an Fe(III)—Co—Ni-Dreihydroxid *m. G.* und *ggf.* (je 3 mg) bei Zusatz von  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  oder  $Al^{3+}$  (je 1 mg)

Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.; Blindprobe: 580 Min.

<i>m. G.</i>	<i>m. G.</i> + $Zn^{2+}$	<i>m. G.</i> + $Mn^{2+}$	<i>m. G.</i> + $Al^{3+}$
315	260	196	250
<i>ggf.</i>	<i>ggf.</i> + $Zn^{2+}$	<i>ggf.</i> + $Mn^{2+}$	<i>ggf.</i> + $Al^{3+}$
370	510	490	450

man nur auf Grund der Röntgenbilder die vorliegenden Mischhydroxid-Katalysatoren begutachten würde. Nun muß man allerdings berücksichtigen, daß Hydroxide in feiner Zerteilung, selbst wenn sie sich dem amorphen Zustand nähern oder gar röntgenamorph sind, noch nicht gute Katalysatoren zu sein brauchen. Ein bekanntes Beispiel dafür ist Aluminiumoxidhydrat, das als Redox-Katalysator praktisch wirkungslos ist<sup>4</sup>, auch wenn man dessen topochemischen Vertreter mit einer sehr großen Oberfläche verwendet. Das hat seinen Grund darin, daß das Al-Oxidhydrat keine OH-Wirkgruppen, sondern inaktive Ol-Gruppen bzw. komplexgebundene  $H_2O$ -Molekeln enthält<sup>5</sup>. Damit kommt man aber auch den strukturechemischen Eigentümlichkeiten des vorliegenden Dreihydroxids schon näher. Sicher sind im *ggf.* die Bedingungen für die sich anbahnende Ferritbildung günstiger als im *m. G.* Ehe diese mit der Ausbildung eines neuen Gitters zum Abschluß kommt, wird ein amorpher Zwischenzustand durchlaufen<sup>6</sup>, der beim *ggf.*-Dreihydroxid zwar noch nicht vorhanden, aber doch schon durch verbreiterte und schwächere Linien angedeutet ist. Der

<sup>3</sup> Vgl. A. Krause und J. Leżuchowska, Mh. Chem. **95**, 203 (1964).

<sup>4</sup> A. Krause, S. Granieczny und W. Wolski, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **28**, 377 (1954); A. Krause und S. Zieliński, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **31**, 421 (1957).

<sup>5</sup> A. Krause, Kolloid-Z. **72**, 18 (1935).

<sup>6</sup> A. Krause, Mh. Chem. **96**, 303 (1965).

erste Schritt der beginnenden Ferritbildung ist, ehe z. B.  $\text{Co}(\text{OH})_2$  und  $\text{FeOOH}$  letzten Endes unter Wasseraustritt miteinander reagieren, die gegenseitige Verolung der OH-Wirkgruppen der beiden Hydroxidpartner, was mit einer Depression der katalytischen Eigenschaften des *ggf.*-Dreihydroxids verbunden ist.

Zur Ausführung der Versuche benötigt man vor allem das röntgenamorphe topochemische Eisen(III)-hydroxid (Iso-Orthohydroxid), das man aus  $\text{FeSO}_4$ -Lösung +  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach einer bereits bekannten Vorschrift gewinnt<sup>7</sup>. Das luftgetrocknete ziegelfarbige Hydroxid, dessen Wassergehalt rund 30% beträgt, wird bei Raumtemp. in einer Menge von 3,2 g in 100 cm<sup>3</sup> einer Lösung aufgeschlämmt, die 5 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 5 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  enthält. Man versetzt die Lösung, zwecks Ausfällung der Hydroxide, unter ständigem Rühren mit *n*-NaOH mit 5proz. Überschuß. Die Zusammensetzung des luftgetrockneten, braunen *ggf.*-Dreihydroxids entspricht dem Mol. Verh.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  
 $\text{CoO}:\text{NiO} = 1:6,6:5,8$  bei einem Wassergehalt von 33,8%. Das entsprechende *m. G.* hatte fast denselben  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt (33,4%) und wurde durch mechanisches Vermischen gleicher Quantitäten der drei Einzelhydroxide erhalten, nachdem zuvor die Hydroxide des Co und Ni gesondert (aber ähnlich wie oben) gefällt, gewaschen und luftgetrocknet worden waren. Das *m. G.*-Dreihydroxid war in der Farbe etwas dunkler als *ggf.* Zuletzt wurden beide Dreihydroxide fein gepulvert und durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) gesiebt.

Zwecks Prüfung ihrer katalytischen Eigenschaften versetzt man 3 mg *m. G.* bzw. *ggf.* mit 1 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  oder 1 cm<sup>3</sup>  $\text{ZnSO}_4$ - resp.  $\text{MnSO}_4$ - oder  $\text{AlCl}_3$ -Lösung (= 1 mg  $\text{Zn}^{2+}$  resp.  $\text{Mn}^{2+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$ ) sowie mit 50 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,6proz.) und 10 cm<sup>3</sup> Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37°. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37°. Man ermittelt entweder die Entfärbungszeit oder in bestimmten Zeitabständen photokolorimetrisch die Extinktionswerte im Verlauf der Reaktion.

<sup>7</sup> A. Krause und J. Garbaczówna, Z. anorg. allgem. Chem. **211**, 296 (1933).