

Zur Bildung von amphoteren Metallhydroxiden mit großer Oberfläche

Von

Alfons Krause und L. Wachowski

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

(Eingegangen am 4. Dezember 1964)

Amphotere Metallhydroxide mit größerer Oberfläche und verstärkter katalytischer Aktivität entstehen bei Fällung aus den entsprechenden Metallsalzlösungen mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge NaOH oder NH_3 . Auch ihre oxidischen Abkömmlinge haben in der Regel größere Oberflächen.

Amphoteric metal hydroxides with greater surface area and increased catalytic activity are formed upon precipitation with the stoichiometric amounts of NaOH or NH_3 . The oxides derived from them also retain a larger surface.

Auf der Suche nach oberflächenreichen Metallhydroxiden stießen wir kürzlich auf ein oberflächenreiches Aluminiumoxidhydrat, das aus Al-Sulfatlösung mit der stöchiometrisch erforderlichen NaOH-Menge bei Raumtemperatur gefällt war¹.

Diese Beobachtung, deren praktische Bedeutung auf der Hand liegt, gab Anlaß zu einer weiteren Versuchsreihe, welche die Hydroxide des Aluminiums, des dreiwertigen Eisens sowie des zweiwertigen Kobalts und Nickels umfaßte, die vergleichsweise ohne und mit Alkaliüberschuß gefällt wurden. Eine weitere Differenzierung der genannten Hydroxide ergab sich aus ihren katalytischen Eigenschaften, die am Beispiel der peroxidatischen Indigocarmin-Entfärbung geprüft wurden.

Experimenteller Teil

Für die Fällung der betr. Hydroxide verwendeten wir je 5 g der genannten Metallsalze in 100 cm³ destill. Wasser. Die Gele wurden mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge NaOH oder NH_3 bei 18° niedergeschlagen,

¹ A. Krause und F. Domka, Mh. Chem. **95**, 279 (1964).

gründlich gewaschen und an der Luft bei Raumtemp. getrocknet, alsdann gepulvert, durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) gesiebt und schließlich analysiert. Eine zweite Versuchsreihe umfaßte solche Hydroxide, die mit Alkaliüberschuß (50%) gefällt worden waren. Da mit Ausnahme von Al-Sulfatlösung durchweg Nitrate als Ausgangsmaterial dienten, waren die Hydroxid-gele weitgehend frei von basischen Salzen, so daß die Reaktion mit Diphenylamin nur schwach war. Der Sulfatgehalt der Aluminiumoxidhydrate war naturgemäß etwas größer und schwankte zwischen 1,0 und 1,4% SO_3 .

Die Oxide wurden aus den luftgetrockneten Hydroxiden durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz bei 400°, 500°, 800° und 900° gewonnen.

Zwecks Prüfung der katalytischen Eigenschaften der Hydroxide versetzt man diese mit 50 cm³ H_2O_2 (0,6proz.) und 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37° und läßt das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch im Wasserthermostaten ohne weitere Konvektion bis zur völligen Entfärbung ruhig stehen. In gewissen Fällen wurde noch vom Co^{2+} als Promotorion [in Form von 1 cm³ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung] Gebrauch gemacht, mit welcher das betr. Hydroxid befeuchtet wurde, ehe man es mit der H_2O_2 - und Indigocarminlösung beschickte.

Ergebnisse

Wie aus den in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnissen hervorgeht, haben die stöchiometrisch gefällten Hydroxide (*stch.*) eine geringere schein-

Tabelle 1. Scheinbare Dichte der mit Alkaliüberschuß (*Üb.*) oder stöchiometrisch (*stch.*) gefällten amphoteren Metallhydroxide und Oxide

Nr.	Untersuchtes Hydroxid	Scheinbare Dichte (relativ)	Scheinbare Dichte der Oxide			
			400°	500°	800°	900°
1	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{NH}_3$ <i>Üb.</i>	1	1,48	1,50	1,81	1,86
2	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{NH}_3$ <i>stch.</i>	0,94	1,44	1,48	1,63	1,63
3	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{NaOH}$ <i>Üb.</i>	0,99	1,16	1,18	1,57	1,82
4	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{NaOH}$ <i>stch.</i>	0,93	1,03	1,08	1,43	1,48
5	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{NH}_3$ <i>Üb.</i>	0,72	0,78	0,80	0,75	0,75
6	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{NH}_3$ <i>stch.</i>	0,60	0,74	0,75	0,72	0,72
7	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{NaOH}$ <i>stch.</i>	0,57	0,61	0,60	0,60	0,58
8	$\text{Co}(\text{OH})_2, \text{NaOH}$ <i>Üb.</i>	1,18	0,74	0,76	1,41	1,48
9	$\text{Co}(\text{OH})_2, \text{NaOH}$ <i>stch.</i>	0,63	0,74	0,74	1,40	1,43
10	$\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NaOH}$ <i>Üb.</i>	0,93	1,12	1,17	2,22	2,24
11	$\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NaOH}$ <i>stch.</i>	0,93	1,12	1,15	2,21	2,27

bare Dichte, d. h. eine größere Oberfläche, wenn man sie mit den mit Alkaliüberschuß (*Üb.*) behandelten Gelen vergleicht. Eine Ausnahme davon macht $\text{Ni}(\text{II})$ -hydroxid, das merkwürdigerweise, sei es als *stch.*- oder *Üb.*-Präparat, völlig gleichwertig ist. Dagegen zeigt das $\text{Co}(\text{OH})_2$ die größten Unterschiede in dieser Hinsicht. Es scheint, daß man, um oberflächenreiche Hydroxide zu gewinnen, am vorteilhaftesten arbeitet, wenn man die Fällung der *stch.*-Präparate mit NaOH und nicht mit NH_3 vornimmt. Was die oxidischen Abkömmlinge anbetrifft, so ist, falls man von den mit NaOH

gefällten *stch.*-Hydroxiden ausgeht, die größere Oberfläche bei den Eisen(III)- und den Aluminiumoxiden zweifellos vorhanden, selbst wenn die Glühtemperatur bis auf 900° steigt (Tab. 1), was auch für die industrielle Katalyse von einiger Bedeutung sein dürfte.

Betrachtet man die katalytischen Eigenschaften der verschiedenen Hydroxide, so treten deren peroxidatische Eigenschaften umso stärker hervor, je größer ihre Oberfläche ist (Tab. 2). Man ist gewillt, diese

Tabelle 2. Peroxydatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37° an Metallhydroxiden (*stch.* und *Üb.*) je 10 mg. Weiteres wie in Tab. 1. Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 5 + 1mg Co ²⁺	Nr. 6 + 1mg Co ²⁺	Nr. 8	Nr. 9	Nr. 10 100 mg + 1mg Co ²⁺	Nr. 11 100 mg + 1mg Co ²⁺	Blind- probe
244	175	610	320	25	15	65	64	660

Tatsache als fast selbstverständlich hinzunehmen, obschon dies durchaus nicht als Regel zu betrachten ist, worüber übrigens schon mehrfach berichtet wurde².

Zum Abschluß ist noch die Frage zu beantworten, warum gerade die stöchiometrisch gefällten Hydroxide eine größere Oberfläche haben. Nach Ansicht des Verf. steht das aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Lage ihrer isoelektrischen Punkte im Zusammenhang, die, da es sich um direkt gefällte Gele handelt, sich in der Regel im alkalischen Medium befinden³. Da nun nach kolloidchemischen Erfahrungen die Gele im isoelektrischen Punkt am grobteiligsten sind und die *stch.* gefällten diesen noch nicht erreicht haben, sind also die letzteren feinteiliger, was in ihrer größeren Oberfläche zum Ausdruck kommt. Auch die Röntgenaufnahmen sprechen zugunsten dieser Tatsachen. Unlängst stellten wir fest, daß das stöchiometrisch gefällte Aluminiumoxidhydrat entschieden röntgenamorph ist¹. Aus der vorliegenden Versuchsreihe wurde für die röntgenographische Prüfung ein weiterer Vertreter herausgegriffen, der als der bestgelungene bezeichnet werden kann und das im CdJ₂-Schichtengitter kristallisierende Kobalt(II)-hydroxid betrifft, das als *stch.*-Präparat eine fast doppelt so große Oberfläche hat als das *Üb.*-Hydroxid. Auf dem Röntgenbild des ersteren waren im Vergleich mit *Üb.* nur einige wenige Linien vorhanden, was auf eine mangelhafte Ausbildung der Kristallite bzw. deren Schwund hindeutet. Man kann wohl sagen, daß die stöchiometrisch gefällten Hydroxide auf den amorphen Zustand hinsteuern, sofern sie nicht schon von sich aus röntgenamorph sind.

² Vgl. z. B. A. Krause und J. Lezuchowska, Mh. Chem. **95**, 203 (1964).

³ A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **148**, 265 (1925); A. Krause und A. Borkowska, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **29**, 999 (1955).