

# Eisen(III)—Aluminium-Mischhydroxide und deren katalytisches Verhalten

Von

**Alfons Krause** und **Janina Orlikowska**

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

(Eingegangen am 16. Januar 1965)

Es wurden mechanische Gemenge sowie Gemeinschaftsfällungen von röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxid und Aluminiumoxidhydrat untersucht, die sich röntgenographisch nicht, wohl aber in ihrem katalytischen Verhalten voneinander unterscheiden.

Amphotere Mischhydroxide lassen sich entweder als mechanische Gemenge (*m. G.*) oder als gemeinsam gefällte Gele (*ggG.*) herstellen. Falls in beiden Fällen das gleiche Molverhältnis von Oxid 1 und Oxid 2 vorhanden ist, so sind *m. G.* und *ggG.*, analytisch betrachtet, völlig gleichwertig. Dasselbe betrifft auch ihre Röntgenogramme, die in der Regel keine differenten Bilder zeigen. Hingegen ist ihr katalytisches Verhalten in Redox-Systemen ungleich, so daß dieser Weg die Möglichkeit bietet, *m. G.* und *ggG.* zu unterscheiden und zu identifizieren. Frühere Erfahrungen in dieser Hinsicht<sup>1</sup> erwiesen sich auch im vorliegenden Fall als nutzbringend, der sich mit der Untersuchung von Eisen(III)—Aluminium-Mischhydroxiden beschäftigt. Vorweggenommen sei, daß die letzteren nicht völlig amorph sind, da die Röntgenogramme von *m. G.* und *ggG.* nach 2½stündiger Belichtung in beiden Fällen drei schwache Linien aufwiesen, die auf das Vorhandensein von Böhmit-Beimengungen hindeuteten.

## Experimenteller Teil

Das röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxid wurde aus einer Lösung von 2 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser mit 10 ml 25proz.  $\text{NH}_3$ -Lösung bei 18° schnell niedergeschlagen, gründlich ausgewaschen und an der Luft bei Raumtemp. getrocknet. Aluminiumoxidhydrat fällt man unter sonst gleichen

<sup>1</sup> Vgl. A. Krause und F. Domka, Mh. Chem. **94**, 793 (1963).

Bedingungen aus einer Lösung von 2 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Des weiteren sind die beiden luftgetrockneten Hydroxide ohne Substanzverlust zu vermischen und sorgfältig zu zerpulvern sowie schließlich durch Nylogaze (Porendurchmesser 0,11 mm) zu sieben. In diesem Zustand betrug das Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1,25$ , der Wassergehalt des *m. G.* 33,5%, der Sulfatgehalt 0,37%  $\text{SO}_3$ . Für die Gemeinschaftsfällung der beiden Hydroxide verwendet man eine Lösung von je 2 g Eisen- und Aluminiumsalz (s. oben) in 200 ml dest. Wasser, die mit 20 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung schnell versetzt wird. Das *ggG.* ist sodann weiter zu behandeln wie oben. Auch hier betrug das Molverhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1,25$ , während der Wassergehalt etwas höher lag als zuvor (35,1%) und der Sulfatgehalt praktisch derselbe war (0,32%).

Die Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften von *m. G.* und *ggG.* erstreckten sich auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung und die peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37°. Zur Prüfung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls wurde 0,1 g des betr. Hydroxids mit 150 ml 0,3proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung bei 37° beschickt und das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch ohne weitere Konvektion bis zum Abschluß der Messungen im Wasserthermostaten bei 37° stehen gelassen. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10 ml-Proben, um die jeweils vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration manganometrisch zu ermitteln. — Die peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung (Oxydation) wurde unter ähnlichen Bedingungen an 0,4 g Hydroxid nach Zusatz von 50 ml 0,6proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 10 ml Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) zwecks Bestimmung der Entfärbungszeit vorgenommen.

### Ergebnisse

Eingangs sei erwähnt, daß die beiden hellbraunen Mischhydroxide sich in ihrer Farbe leicht unterscheiden, indem *m. G.* im Vergleich mit *ggG.* etwas dunkler ist. Die scheinbare Dichte des *ggG.* (relativ = 1) ist ein wenig größer als die von *m. G.* (0,9), so daß *m. G.* immerhin eine größere Oberfläche aufweist. Wie aus Tab. 1 und 2 ersichtlich, ist auch *m. G.* der

Tabelle 1.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung bei 37° an Fe(III)—Al-Mischhydroxiden *m. G.* und *ggG.* (je 0,1 g)

Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1*n*- $\text{KMnO}_4$  (in ml) für je 10 ml Reaktionslösung an

Zeit, Min.	<i>m. G.</i>	<i>ggG.</i>	Blindprobe
0	17,6	17,6	17,6
60	7,5	11,1	17,5
120	3,1	6,9	17,4
180	1,3	4,5	17,3
K · 10 <sup>3</sup> im Mittel	14,4	7,7	0,1

bessere Katalysator. Man vergleiche hierzu beispielsweise die Geschwindigkeitskonstanten *K* des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls in Tab. 1, die für eine Reaktion I. Ordnung berechnet wurden und gute Übereinstimmung ergaben. Was die katalytischen Eigenschaften von *ggG.* und *m. G.* im allgemeinen anbetrifft,

Tabelle 2. Peroxydatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37° an Fe(III)—Al-Mischhydroxiden *m. G.* und *ggG.* (je 0,4 g)  
 Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min.

<i>m. G.</i> 70	<i>ggG.</i> 110	Blindprobe 580 (nur Indigocarmin + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
-----------------	-----------------	---

so sei zunächst darauf hingewiesen, daß in beiden Fällen seitens des beigemengten Aluminiumoxidhydrates, das im Grunde ein Hemmkörper ist<sup>2</sup>, eine Depression hervorgerufen wird. Aus diesem Grunde mußten ziemlich große Katalysatormengen für die Versuche verwendet werden. Demgemäß ist für die katalytische Aktivität der beiden Mischhydroxide das beteiligte Eisen(III)-hydroxid mit seinen OH-Wirkgruppen<sup>3</sup> zuständig, deren Zahl beim oberflächengrößeren *m. G.*-Hydroxid ebenfalls etwas größer sein dürfte.

Der an den OH-Wirkgruppen hervorgerufene H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall ist, ähnlich wie auch die peroxidatische Indigocarminentfärbung, als Akzeptorkatalyse zu deuten. Über den Mechanismus der beiden katalytischen Reaktionen vergleiche man frühere Mitteilungen<sup>4</sup>.

<sup>2</sup> A. Krause und S. Zieliński, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **31**, 421 (1957).

<sup>3</sup> A. Krause, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1982 (1936); A. Krause und J. Orlikowska, Mh. Chem. **95**, 277 (1964).

<sup>4</sup> A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 229 (1961); A. Krause und M. Bławacka, Naturwissensch. **49**, 104 (1962).