

Über amorphe Festkörper

Beryllium—Chrom(III)-Mischhydroxide und deren
katalytisches Verhalten

Von

Alfons Krause, mitbearbeitet von **L. Wachowski**

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

(Eingegangen am 13. Februar 1965)

Röntgenamorphe mechanische Gemenge oder Gemeinschaftsfällungen von Beryllium—Chrom(III)-Mischhydroxiden zeigen ein unterschiedliches Verhalten im H_2O_2 -Zerfall, dessen Geschwindigkeit einer Reaktion I. Ordnung entspricht.

X-ray amorphous mechanical mixtures and co-precipitations of mixed beryllium—chromium(III) hydroxides show activities differing in the rate of decomposition of H_2O_2 , which corresponds to a first order reaction.

Die Untersuchung amorpher Festkörper ist ein interessantes, aber ebenso schwieriges Problem. Da die üblichen physiko-chemischen Meßmethoden in der Regel hierzu nicht ausreichen, richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf katalytische Methoden und Systeme, unter welchen die heterogene Lösungskatalyse in Redox-Systemen sich als zweckdienlich erwies¹. Die Mischhydroxide des Berylliums und des dreiwertigen Chroms, von denen in der vorliegenden Abhandlung die Rede ist, waren röntgenamorph, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob die beiden Hydroxide gemeinsam gefällt oder als mechanische Gemenge bereitgestellt wurden. Dennoch war ihr Verhalten im H_2O_2 -Zerfall unterschiedlich, worüber im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil

Berylliumhydroxid sowie Chrom(III)-hydroxid wurden mit überschüss. NH_3 aus je 100 cm^3 einer Lösung von $2 \text{ g BeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ oder $2 \text{ g Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ bei 18° schnell gefällt. Die erhaltenen Gele wäscht man gründlich aus und trocknet sie bei Raumtemp. an der Luft. Nach dem Vermischen ohne Substanzverlust wird das mechanische Gemenge (*m. G.*) der beiden Hydroxide gepulvert und durch Nylongaze (Porendurchmesser $0,12 \text{ mm}$) gesiebt.

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

Für die Gemeinschaftsfällung der genannten Hydroxide benötigt man eine Mischlösung der beiden Salze (s. oben), die gleichfalls mit überschüss. NH_3 versetzt wird. Das gefällte Mischhydroxid (*ggf.*) behandelt man weiter nach der bereits angegebenen Vorschrift. Die Zusammensetzung entspricht in beiden Fällen dem Molverhältnis $\text{Be}(\text{OH})_2 : \text{Cr}(\text{OH})_3 = 1 : 0,46$. Der Wassergehalt des *m. G.* betrug 47,5%, der von *ggf.* 50,0% H_2O , während der Sulfatgehalt bei rund 0,5% SO_3 lag. Cl^- war nur in Spuren vorhanden. Die relative scheinbare Dichte des *ggf.* war 1, während der betr. Wert für *m. G.* sich auf 0,9 belief, so daß dieses eine etwas größere Oberfläche hat als *ggf.* Beide Mischhydroxide waren röntgenamorph. Ihre Farbe war hellblau, mit einem Stich grau beim *m. G.*

Zwecks Prüfung des H_2O_2 -Zerfalls versetzt man 0,1 g *ggf.* oder *m. G.* mit 150 cm^3 H_2O_2 (0,3proz.) bei 37° und läßt das einmal umgeschwenkte Reaktionsgemisch ohne weitere Konvektion bis zum Abschluß der Messungen im Wasserthermostaten bei 37° ruhig stehen. In bestimmten Zeitabständen entnimmt man 10- cm^3 -Proben, um die jeweils vorhandene H_2O_2 -Konzentration manganometrisch zu ermitteln.

Ergebnisse

Trotz eines nur geringen Unterschieds ihrer scheinbaren Dichten sind die beiden Mischhydroxide entschieden ungleich im H_2O_2 -Zerfall. So ist *m. G.* der bei weitem bessere Katalysator, worüber die Geschwindigkeitskonstanten K Auskunft geben, die nach einer Reaktion I. Ordnung berechnet wurden und zufriedenstellende Übereinstimmung ergaben (Tab. 1). Es ist anzunehmen, daß beim *ggf.*, das immerhin etwas kompakter ist, einer Verolung der beiden Hydroxidpartner bzw. ihrer OH-Wirkgruppen mehr stattgegeben wird als im *m. G.* Letzteres ist daher aktiver, da der H_2O_2 -Zerfall durch die nicht verolten OH-Wirkgruppen ausgelöst wird², in deren Besitz sich vor allem das beteiligte Chrom(III)-hydroxid befindet. Der Mechanismus des H_2O_2 -Zerfalls, der mit der Deformierung der Wasserstoffperoxid-Molekel beginnt und als Akzeptorkatalyse zu betrachten ist, wurde an anderer Stelle ausführlicher besprochen³.

Tabelle 1.

H_2O_2 -Zersetzung bei 37° an Be—Cr(III)-Mischhydroxiden *m. G.* und *ggf.* (je 0,1 g). Die Zahlenwerte geben den Verbrauch an 0,1*n*- KMnO_4 (in cm^3) für je 10 cm^3 Reaktionslösung an

Zeit, Min.	Mechan. Gemenge	Mischfällung	Blindprobe
0	17,6	17,6	17,6
30	15,2	16,5	17,5
60	12,5	15,0	17,4
120	8,2	12,4	17,3
180	4,4	9,7	17,2
$K \cdot 10^3$, Mittel	5,6	2,9	—

² A. Krause, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1982 (1936).

³ A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 229 (1961).