

Katalytische Aktivität des Silberhydrosols, erhalten nach Bredig mit vibrierender Elektrode, 1. Mitt.

Von

N. Kolarow und K. Kojtschev

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie
des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Februar 1969)

Die katalytische Aktivität des nach *Bredig* mit vibrierender Elektrode erhaltenen Silberhydrosols auf den Zerfall von Wasserstoffperoxyd wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß mit der Zeit, d. h. bei der Alterung, die katalytische Aktivität über ein Minimum verläuft.

Catalytic Activity of a Bredig Silver Hydrosol Obtained by Using a Vibrating Electrode, I

The catalytic activity of a *Bredig* silver hydrosol, obtained by using a vibrating electrode, upon the decomposition of hydrogen peroxide was investigated. It was found that with time, i.e. on ageing, catalytic activity passes over a minimum.

Die von *Bredig* 1898 angegebene elektrische Methode¹ zur Herstellung von metallischen Hydrosolen nimmt eine Mittelstelle zwischen den Kondensations- und den Dispersionsmethoden ein. Üblicherweise erhält man metallische Hydrosole meistens durch Reibung beider Elektroden aneinander. Dabei kann man aber — insbesondere bei niedrigen Spannungen (z. B. 6—12 V) — keine ununterbrochene im Wasser bzw. im flüssigen Medium wirkende elektrische Entladung erhalten. Deshalb hat einer von uns² die *Bredig'sche* Methode geändert, indem die eine Elektrode in ununterbrochene Vibration der zweiten Elektrode gegenüber gebracht

¹ *G. Bredig*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **4**, 514 (1898).

² *N. Kolarow*, Wiener Chemiker-Ztg. **46**, 80 (1943); C. r. Acad. Bulg. Sci. **6**, Nr. 2, 21 (1953).

wird, wobei der Kontaktpunkt konstant bleibt; so erhält man einen ununterbrochen wirkenden Funken.

In einer anderen Arbeit³ wurde gezeigt, daß bei Verwendung einer vibrierenden Elektrode die Zeit, die zur Bereitung metallischer Hydrosole notwendig ist, etwa 12mal kleiner ist. Außerdem ist das Abreißen von grob dispergierten Teilchen weniger häufig, wodurch auch die Polydispersität der erhaltenen Sole weniger stark ausgeprägt ist; dies wurde durch die elektronenmikroskopische Untersuchung⁴ des Silberhydrosols bestätigt. Dabei stellte sich auch heraus, daß die gebildeten Teilchen anfangs amorph sind und allmählich kristallin werden. In diesem Zusammenhang war es von Interesse zu untersuchen, wie sich die katalytische Aktivität des an einer vibrierenden Elektrode erhaltenen *Bredig*-Silberhydrosols mit der Zeit ändert, d. h. in Abhängigkeit von seiner Innenstruktur. Als Maß für die katalytische Aktivität des Hydrosols benutzten wir die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids bei konstanter Zimmertemperatur.

Die katalytische Wirkung des Silbers auf den Zerfall von Wasserstoffperoxid ist schon von *Thénard* und *Berzelius* festgestellt worden⁵. Es sind zahlreiche Untersuchungen bekannt, welche die Zersetzung des Peroxids durch elementares Silber — als Staub oder Lamellen — sowie durch Silberoxid, Silbersalze oder schließlich Silberhydrosole betreffen⁶⁻¹¹. In letzterem Fall muß man vor allem die Arbeiten von *Wiegel*¹² erwähnen, welche die Herstellung von verschiedenen gefärbten Silbersolen mittels H_2O_2 behandeln, wie auch die Untersuchung der Struktur ihrer Teilchen. Wenn man zu Proben von je 2 ml hochdispergiertem Sol — das durch Reduktion von Silbernitrat mit alkalischer Dextrinlösung erhalten wurde — verschiedene Mengen einer 9proz. H_2O_2 -Lösung zugibt, erhält man unter heftiger Gasentwicklung verschieden gefärbte Sole. Ihre Farbe wird

³ N. Kolarow und Iw. Mladenow, C. r. Acad. Bulg. Sci. **9**, Nr. 1, 15 (Janvier—Mars, 1956).

⁴ Ив. Младенов и Н. Коларов, Год. хим. тех. инст. **7**, 259 (1960); Chem. Abstr. **57**, 15 843 d (1962).

⁵ L. J. *Thénard*, Mem. Acad. Sci. **3**, 385 (1818); J. J. *Berzelius*, Lb. Chemie, 3. Aufl., S. 41 (1835).

⁶ О. М. Полторақ и Г. П. Панасюк, Ж. физ. хим. **32**, 470 (1958); Chem. Abstr. **52**, 14 029 h (1958)

⁷ Н. Коларов, Изв. геол., геогр. и хим. инст. **1**, 185 (1951).

⁸ Г. Близнаков и О. Пешев, Год. на Соф. унив., физ.-мат. ф.-т. **54**, N 3, 165 (1959/60) (Publ. (1961); Chem. Abstr. **56**, 5436 h (1962).

⁹ Г. Близнаков и Д. Лазаров, Кинетика и катализ, ноябрь—декабрь, 920 (1961).

¹⁰ A. Krause und St. Zielinski, Roczn. Chem. **31**, 429 (1957).

¹¹ W. C. Schumb, Ch. N. Satterfield und R. L. Wentworth, Перекись водорода, 403 (1958) (Москва).

¹² E. Wiegel, Kolloid-Z. **47**, 323 (1929); **51**, 112 (1930).

von der Teilchengröße bestimmt, während das Wesentliche des Prozesses in der Vergrößerung einer bestimmten Anzahl von Teilchen auf Kosten der übriggebliebenen besteht.

In den Untersuchungen von *Wiegel* läuft die Reaktion in alkalischem Medium ab. Zu Beginn lösen sich die zugegebenen Silberportionen auf, bis schließlich das Löslichkeitsprodukt des Silberhydroperoxids (AgOOH) erreicht wird, welches kontinuierlichen vollständigen Zerfall initiiert¹³. In alkalischem Medium erweist sich die katalytische Wirkung unabhängig von einer Alterung des Sols¹⁴.

Dementsprechend arbeiteten wir bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität des nach *Bredig* mit vibrierender Elektrode erhaltenen Silberhydrosols ohne jede Zugabe — weder zum Sol noch zum Wasserstoffperoxid. Der Silbergehalt im Sol war ziemlich hoch (von der Größenordnung 0,4 mg/ml). Wir verwendeten 16proz. H_2O_2 (aus Perhydrol Merck, p. a.). Bei niedrigeren Konzentrationen genügte die Zerfallsgeschwindigkeit nicht für unsere Arbeitsbedingungen.

Die Herstellung der Silberhydrosole geschah in Jenaer Rundkolben, die so oft mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt und 20–30 Min. ausgedämpft wurden, bis schließlich das kondensierte Wasser als dünner Film über die Wand herabströmte. Zur Herstellung der Sole benutzten wir je 100 ml bidestilliertes Wasser. Die Elektroden wurden mechanisch gründlichst gereinigt, mit fettfreiem Alkohol gespült, dann in fast berührender Stellung befestigt, wonach der Apparat eingeschaltet wurde. Wir arbeiteten mit 3 A bei 12 V, bis ein Silbergehalt im Sol von der oben erwähnten Größenordnung erreicht wurde. Die erhaltenen dunkel braun-grünen Sole wurden filtriert (Blaubandfilter).

Die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 wurde gasometrisch vorgenommen. Von dieser Methode ist bekannt, daß sie bis 40° C schnell genaue Ergebnisse liefert¹⁵.

Für unsere Versuche wurde ein 100 ml-Rundkolben mit einer 100 ml-Bürette verbunden, die an ein Nivellierrohr angeschlossen war. 20 ml der 16proz. H_2O_2 -Lösung wurden in den Kolben eingebracht, in die mit Hilfe eines geeigneten Drahtes ein kleines Glasgefäßchen — welches 2 ml Silberhydrosol enthielt — schwimmend eingelegt wurde. Die Entnahme des Sols geschah unter energischem Schütteln des Gefäßes, in welchem das Sol aufbewahrt wurde. Nach Verschließen des Kolbens wurde der obere Bürettenhahn gegen das Freie geöffnet, mittels des Nivellierrohrs auf Null gestellt, und mit dem Hahn war die Verbindung zwischen Kolben und Bürette geöffnet.

Um richtige Ergebnisse erhalten zu können, war es notwendig, den gebildeten Sauerstoff aus dem System auszutreiben. Das Schütteln beeinflußt die Geschwindigkeit der Gasentwicklung; sie wird bei mehr als 200 Schüttelbewegungen/Min. konstant. Deshalb haben wir bei unseren Versuchen mit dieser maximalen „Kapazität“ der Schüttelwirkung¹⁶ gearbeitet.

¹³ *E. Wiegel*, Z. physik. Chem. A **143**, 81 (1929).

¹⁴ *D. McIntosh*, J. Physic. Chem. **6**, 15 (1902).

¹⁵ *J. H. Walton jr.* und *Roy C. Judd*, Z. physik. Chem. **83**, 315 (1913).

¹⁶ *J. H. Walton jr.*, Z. physik. Chem. **47**, 185 (1904).

Das Volumen des entwickelten Sauerstoffs wurde in Intervallen von einer Minute gemessen und auf Normalbedingungen bezogen. Ein Metronom

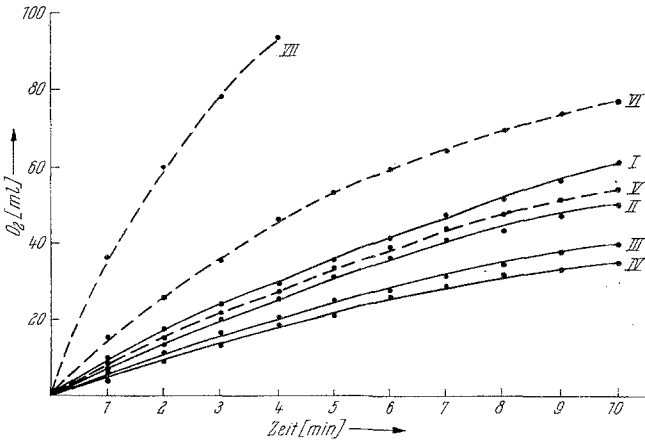


Abb. 1

diente zur Zeitmessung. Nach der 10. Min. verminderte sich die Reaktionsgeschwindigkeit so stark, daß nicht mehr abgelesen wurde. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war sehr gut.

Das Sol löste sich merklich auf, noch beim Eingießen in die H_2O_2 -Lösung. Trotzdem lief die von ihm initiierte Zersetzung weiter, wenn auch mit sehr verminderter Geschwindigkeit.

Die katalytische Wirkung des Silberhydrosols auf den Zerfall des Wasserstoffperoxids bestimmten wir unmittelbar nach Herstellung des Sols und in bestimmten Zeitintervallen. Es wurden Versuche mit verschiedenen Solen durchgeführt, welche zu vollkommen übereinstimmenden Ergebnissen führten. In Abb. 1 (Zeit in Min. gegen Vol. O_2) zeigt Kurve I die katalytische Aktivität des Sols unmittelbar nach seiner Herstellung, während die Kurven II—VII die katalytische Aktivität von 2, 4, 6, 8, 11 und 16 Tage alten Solen wiedergeben.

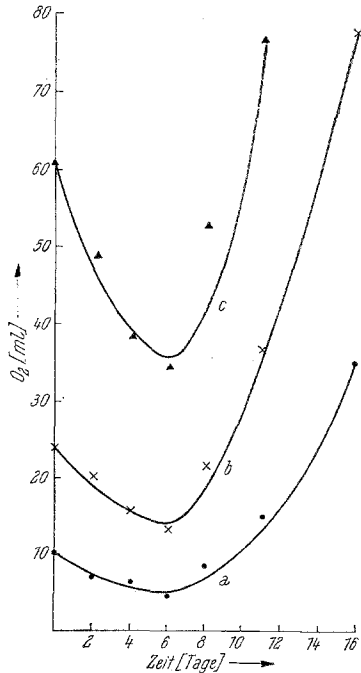


Abb. 2

Abb. 1 zeigt:

1. Der Verlauf jeder Kurve wird von der Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung bestimmt.

2. Die Anfangszersetzungsgeschwindigkeiten, welche durch die in den ersten Zeiteinheiten entwickelten Sauerstoffmengen ausgedrückt werden, weisen verhältnismäßig große Werte auf.

3. Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Zerfallsgeschwindigkeit mit der Zeit stark abnimmt. Diese Abnahme ist um so stärker ausgeprägt, je kleiner die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ist.

4. Alle Kurven haben identischen Verlauf.

5. Mit der Zeit nimmt die katalytische Aktivität des Silberhydrosols zuerst ab, von einem bestimmten Zeitpunkt an aber wieder zu. Die der Zunahme entsprechenden Kurven sind mit punktierter Linie angegeben.

Abb. 2 ergibt eine noch bessere Illustration. Die Abszisse zeigt hier die Alterung des Sols (in Tagen), während die Ordinate den abgeschiedenen Sauerstoff (in ml) nach 1, 3 und 10 Min. (**a**, **b**, **c**) darstellt. Man ersieht, daß:

1. Die Zeit des Minimums für alle drei in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven eine und dieselbe ist.

2. Das Minimum bei Kurve **a** am stärksten gerundet ist, während es bei Kurve **c** am schärfsten erscheint; Kurve **b** nimmt eine Mittelstellung ein.

Der Mechanismus des katalytischen Zerfalls des Wasserstoffperoxids, bei unseren Arbeitsbedingungen, sowie die Deutung der erhaltenen Ergebnisse werden Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.