

Katalytische Aktivität des Silberhydrosols, erhalten nach Bredig mit vibrierender Elektrode, 2. Mitt.

Von

N. Kolarow und K. Kojschev

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

(Eingegangen am 17. Oktober 1969)

Der wahrscheinliche Mechanismus der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch *Bredigs* Silberhydrosol unter den Versuchsbedingungen, sowie eine Deutung der Ergebnisse wird behandelt.

Catalytic Activity of a Bredig Silver Hydrosol Prepared on a Vibrating Electrode, II

The probable mechanism of the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by *Bredigs* silver hydrosol under the experimental conditions, as well as a discussion of the results is given.

Kürzlich¹ stellten wir fest, daß die katalytische Aktivität des nach *Bredig* mit vibrierender Elektrode erhaltenen Silberhydrosols mit der Zeit, d. h., mit Alterung des Sols, über ein Minimum verläuft. Die vorliegende Mitteilung behandelt den wahrscheinlichen Mechanismus, nach dem Wasserstoffperoxid unter unseren Versuchsbedingungen zerfällt sowie eine Deutung der erhaltenen Ergebnisse.

A. Über den Mechanismus des katalytischen Zerfalls von Wasserstoffperoxid

Es wurden verschiedene Ansichten über den Zerfall von Wasserstoffperoxid unter Einwirkung eines Silberkatalysators entwickelt. Stets werden die Schlüsse indirekt, auf Grund der im Verlauf des Prozesses beobachteten Erscheinungen, gezogen.

Nach der Literatur wird der Verlauf im wesentlichen durch die Acidität des Mediums bestimmt. Nach *Wiegel*² beginnt der in alkalischen Lösungen durchgeführte Zerfall beim Überschreiten des Löslichkeitsproduktes des AgOOH, was zur Bildung einer festen Phase führt, welche den Prozeß

¹ N. Kolarow und K. Kojschev, Mh. Chem. **100**, 1146 (1969).

² E. Wiegel, Z. physik. Chem. A **143**, 81 (1929).

kontinuierlich, bis zu seinem vollkommenen Ablauf, startet. Diese Auffassung teilen auch andere Autoren³. *McIntosh* zeigte⁴, daß die Zerfallsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration über ein Maximum verläuft.

Alkalische Wasserstoffperoxidlösungen sind durch eine hohe Konzentration des HO₂⁻-Ions



charakterisiert⁵.

Bei unseren Untersuchungen arbeiteten wir ohne Zugaben zum Sol oder zum Wasserstoffperoxid¹. Die sauren Eigenschaften des H₂O₂ sind sehr schwach ausgeprägt⁶. Deshalb sowie wegen der kleinen Silberhydrosolmenge, die wir, anders als *Wiegel*, verwendeten, haben wir das Löslichkeitsprodukt der Silberverbindung nicht überschritten, so daß keine feste Phase auftrat. Hier hatten wir es also mit dem entgegengesetzten Prozeß zu tun, nämlich der Auflösung des Sols. Dafür spricht die Tatsache, daß der von ihm initiierte, zunächst heftige Zerfall mit stark abnehmender Geschwindigkeit abläuft.

Die Zerfallsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Konzentration. Die Versuche zeigten aber, daß bei Verminderung der Ausgangskonzentration des Wasserstoffperoxids (16%) um etwa 1% seine Zerfallsgeschwindigkeit mehrfach vermindert wird. Diese Unvereinbarkeit beruht offensichtlich auf Ursachen, welche durch den Mechanismus des Prozesses bedingt sind.

Die Anwendung von bekannten analytischen Methoden führt zum Nachweis von Silberionen im Reaktionssystem. In neutralem sowie in saurem Milieu besitzen die Silberionen keine katalytische Wirkung⁷. Um zu prüfen, ob dies auch bei unseren Versuchsbedingungen gültig ist, haben wir eine Reihe von Experimenten durchgeführt, wobei eine vollkommen klare Lösung — erhalten durch Zugabe von 2 ml Sol zu 20 ml des 16proz. H₂O₂ — verwendet wurde. Danach ließen wir sie bei Zimmertemperatur bis zu einem Volumen von etwa 2 ml verdunsten. Während dieser Verdunstung wurde keine Trübung der Lösung beobachtet, noch irgendeine andere Erscheinung, welche auf Bildung einer festen Phase hindeuten würde. Den erhaltenen Rückstand fügten wir zu einer neuen Menge H₂O₂ hinzu. Bei keinem der Versuche fand ein Zerfall statt. Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen besitzt

³ *F. T. Maggs* und *D. Sutton*, Trans. Faraday Soc. **54**, 1861 (1958).

⁴ *D. McIntosh*, J. Physic. Chem. **6**, 15 (1902).

⁵ *J. Inszedy* und *L. Erdey* (Periodica polytechn., Budapest), Chem. Ing. wesen **6**, 195 (1962); Budapest, T. U. Dept. Gen. Chem. (Engl.).

⁶ У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс, Перекись водорода, Изд. Инстр. Лит., Москва 1958, S. 329 [Russ. Übersetzung].

⁷ У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс, l. c.⁶, S. 403.

demnach das wirklich aufgelöste Silber keine meßbare katalytische Wirkung. Andererseits zeigen die beobachteten Erscheinungen, daß im Verlauf des Prozesses das Sol aufgelöst und das System homogen wird.

Der Silbergehalt des benutzten Sols war etwa 0,4 mg/ml. Dieser Wert übertrifft um etwa drei Größenordnungen die Metallgehalte der Hydrosole, welche in den entsprechenden Tabellen angeführt worden sind⁸.

Arbeiteten wir mit verdünnteren H₂O₂-Lösungen, so zeigten vorläufige Untersuchungen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit stark vermindert wird; dabei findet — bei einer immer noch bedeutenden Konzentration (etwa 6%) — praktisch kein Zerfall mehr statt. Die Vergrößerung des Volumens der 16proz. Ausgangslösung sowie die Verminderung des Silbergehalts im benutzten Sol beeinflusste die Geschwindigkeit in derselben Richtung. War der Silbergehalt um eine Größenordnung kleiner als der obenerwähnte Wert, initiierte das Silberhydrosol keinen bedeutenden Zerfall, während seine Auflösung im Wasserstoffperoxid von sehr kurzer Gasentwicklung begleitet war.

Die Messungen zeigten, daß der pH-Wert der Lösung im Verlauf des Prozesses um etwa 1,3 erhöht wird, wobei er aber im sauren Bereich bleibt. In derselben Zeit nimmt die Wasserstoffperoxidkonzentration um etwa 1% ab. Dieser Konzentrationsunterschied würde — an und für sich — nicht zu einer meßbaren Änderung des Wasserstoffexponenten führen, weil die Kurve Wasserstoffperoxidkonzentration gegen pH-Wert sehr steil verläuft⁹.

Wenn man Silberstaub in Kontakt mit Wasserstoffperoxidlösung bringt, initiiert ersterer den Zerfall, welcher auch nach Beseitigung des Katalysators weitergeht. Im erhaltenen homogenen System läuft der Prozeß aber mit stark verminderter Geschwindigkeit ab.

Auf Grund der angeführten Tatsachen und Beobachtungen sowie im Einklang mit Literaturangaben sind wir der Meinung, daß der Zerfall nach einem Mechanismus verläuft, welcher analog ist dem von Weiss¹⁰ für die katalytische Wirkung der Metalle auf Wasserstoffperoxid in neutralem und saurem Medium vorgeschlagenen: Zunächst geht ein Elektron vom Metall zum Peroxid über:

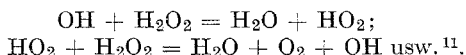


Die erhaltenen Silberionen diffundieren in die Lösung und im Verlauf der Reaktion löst sich das Sol auf. Die Hydroxyradikale rufen eine Kettenreaktion hervor:

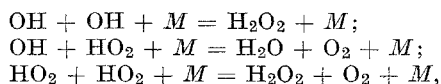
⁸ Э. М. Нарансон, Коллоидные металлы, Ак. Наук Укр. ССР, Киев, 1959, 257.

⁹ У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс, I. c.⁶, S. 330.

¹⁰ J. Weiss, Trans. Faraday Soc. **31**, 1547 (1935).



Anfangs verläuft der Prozeß im heterogenen System und wird vom Kontakt zwischen den H_2O_2 -Molekülen und der festen Phase bedingt; danach — in dem beim Auflösen des Sols erhaltenen homogenen System — wiederum nach dem Kettenmechanismus. Im heterogenen System ist die Reaktionsgeschwindigkeit höher, da die feste Phase kontinuierlich Kettenprozesse initiiert. Der Zerfall in dem beim Auflösen des Sols erhaltenen homogenen System verläuft mit stark abnehmender Geschwindigkeit, wegen Abbruchs der Ketten nach:



worin die Rolle eines dritten Körpers (bezeichnet mit M) von der Gefäßwand, den Wasser- oder H_2O_2 -Molekülen gespielt wird.

Die Startgeschwindigkeiten des Zerfalls sind vom Kontakt zwischen den H_2O_2 -Molekülen und der festen Phase bedingt und stellen dementsprechend ein Maß der katalytischen Aktivität des Sols dar. In derselben Hinsicht ist Kurve a , Abb. 2¹ ein graphischer Ausdruck der Abhängigkeit: katalytische Aktivität — Zeit. Wegen der gleichen Masse des als Katalysator benutzten Silberhydrosols ist der Verlauf jeder Kurve aus Abb. 1¹ von seiner katalytischen Aktivität bzw. von der Startgeschwindigkeit des Zerfalls bestimmt. Der analoge Verlauf der betrachteten Kurven bedingt die Übereinstimmung — nach Zeit — der drei auf Abb. 2¹ gezeigten Minima und hat zu bedeuten, daß der Zerfall des Wasserstoffperoxids (abgesehen von der Alterung des Sols) nach demselben, schon gegebenen Mechanismus verläuft. Die Zuspitzung der Minima beruht auf der Tatsache, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids in jedem einzelnen Falle stark mit der Zeit abnimmt, wobei diese Abnahme um so schneller vor sich geht, je kleiner die jeweilige Startgeschwindigkeit der Reaktion ist.

Der dargelegte Mechanismus erklärt vollkommen befriedigend die Tatsachen, welche seine Ableitung begründet haben.

Bei sonst gleichen Bedingungen hängt die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids vom Silbergehalt des Sols ab, da bei einem höheren Wert des letzteren die Anzahl der wegen der Reduktionswirkung des Metalls gebildeten Hydroxylreste größer ist.

Mit Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration — bei konstantem Volumen seiner Lösung und einem gegebenen Silbergehalt des Sols — nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, da die Wahrchein-

¹¹ У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс, 1. с.°, S. 381.

lichkeit, daß die Hydroxylreste mit den H_2O_2 -Molekülen zusammentreffen und eine Kettenreaktion hervorrufen, erhöht wird. Die Verminderung der Lösungskonzentration hat einen entgegengesetzten Einfluß, und von einer gewissen Konzentration an ist der Ablauf einer Kettenreaktion praktisch unmöglich.

Die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung des Lösungsvolumens — bei gegebener Konzentration des Wasserstoffperoxids sowie gegebenem Silbergehalt des Sols — beruht auf denselben Ursachen.

Damit eine Katalyse verwirklicht wird, ist die günstige Kombination dieser drei Faktoren notwendig. Bei unseren Untersuchungen erwiesen sich als optimale Arbeitsbedingungen eine Wasserstoffperoxidkonzentration von 16%, Volumen der Ausgangslösung 20 ml und ein hoher Silbergehalt des Sols (0,4 mg/ml). Bei ungünstiger Kombination dieser Faktoren wird dagegen der Zerfall stark behindert.

Die in allen Fällen beobachtete starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im homogenen System ist auf den Abbruch der oben formulierten Kettenreaktion zurückzuführen. Die Abwesenheit einer festen Phase, welche zum Ablaufen neuer Kettenprozesse geführt hätte, erwies sich als maßgebend.

Nach dem dargestellten Mechanismus sollte die Katalyse mit einer pH-Erhöhung verbunden sein, was auch tatsächlich beobachtet wird. Wie schon erwähnt, ist die Ursache dieser Erhöhung nicht die im Verlauf der Reaktion verminderte Wasserstoffperoxidkonzentration. Die 2 ml des Sols, welche der Lösung zugegeben werden, könnten auch nicht darauf einen Einfluß ausüben. Berechnungen zeigten, daß die Verdünnung eine Änderung nur in der zweiten Dezimale hervorrufen könnte. Offensichtlich beruht die bedeutende Änderung des Wasserstoffexponenten beim Zerfall auf den gebildeten Hydroxylionen im Sinne des angeführten Mechanismus.

Der Zustand des Silberhydrosols beeinflusst nicht den Mechanismus der katalytischen Wirkung, sondern nur die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids.

B. Deutung der Versuchsergebnisse

Auf Grund des vorgeschlagenen Mechanismus sowie allgemeiner Betrachtungen sind wir der Meinung, daß der Wert der katalytischen Aktivität des Silberhydrosols für einen gegebenen Moment hauptsächlich von zwei Faktoren bestimmt wird: dem inneren Aufbau seiner Teilchen und der Existenzdauer der festen Phase im Verlauf des Prozesses.

Das mit der Zeit stattfindende allmähliche Übergehen der amorphen in eine kristalline Struktur¹² wirkt in Richtung einer Verminderung der katalytischen Aktivität des Hydrosols.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids nimmt mit der Existenzdauer der festen Phase zu, da letztere kontinuierlich Kettenprozesse initiiert, welche im erhaltenen homogenen System weiterlaufen. Mit der Alterung des Sols nimmt die Existenzdauer des heterogenen Systems im Verlauf der Reaktion zu als Resultat folgender Prozesse:

1. Das Aggregieren der Teilchen (amorpher oder kristalliner).
2. Verminderung der Gesamtoberfläche, was zur kleineren Auflösungsgeschwindigkeit der Solteilchen führt.
3. Zunahme der Teilchendichte beim Übergang vom amorphen zum kristallinen Zustand, was auch die kleinere Auflösungsgeschwindigkeit bedingt.
4. Verminderung der Löslichkeit der Solteilchen mit Änderung der Innenstruktur.

Schon *Balarew*¹³ hat auf die Tatsache hingewiesen, daß die Berührungsstellen am aktivsten erscheinen und der Zerfall — im Grenzfall — an diesen Stellen anfängt. Mit der Zeit vergrößert sich (als Folge des Aggregierens der Teilchen) die Anzahl der Berührungsstellen; dies wirkt in Richtung einer Erhöhung der katalytischen Aktivität des Silberhydrosols trotz Verminderung der Gesamtoberfläche.

Der Wert der katalytischen Aktivität hängt davon ab, welche der oben genannten Faktoren (und in welchem Grade) im gegebenen Moment überwiegend sind. In den ersten Tagen nach Zubereitung des Sols sind die Faktoren, die eine Erhöhung der katalytischen Aktivität bewirken, schwach vertreten; dementsprechend ruft der Übergang von amorpher in die kristalline Struktur eine Verminderung seiner katalytischen Aktivität hervor. Da die Änderung der Innenstruktur langsam vor sich geht¹², muß auch die Verminderung der katalytischen Aktivität schwach ausgeprägt sein, was auch tatsächlich beobachtet wird. Die Anwesenheit (obwohl in kleinerem Maße) der zur Erhöhung wirkenden Faktoren trägt auch dazu bei. Im gegebenen Moment überwiegen diese Faktoren, so daß die katalytische Aktivität des Silberhydrosols erhöht wird. Der Verlauf der Kurve nach dem Minimum ist steiler, was dadurch erklärt wird, daß die die Erhöhung der katalytischen Aktivität hervorriefenden Faktoren von einem gegebenen Moment an stark das Über-

¹² Ив. Младенов и Н. Коларов, Год. ВХТИ 7, 259 (1960); Chem. Abstr. 57, 15 843 d (1962).

¹³ D. Balarew, Kolloid-Z. 105, 26 (1943).

gewicht über die entgegengesetzt wirkenden Faktoren erhalten. Der kontinuierliche Charakter des Änderungsprozesses aller die katalytische Aktivität bestimmenden Faktoren muß letzten Endes die Anwesenheit eines abgerundeten Minimums der Kurve „katalytische Aktivität des Silberhydrosols — Zeit“ bedingen, was tatsächlich vom Versuch bestätigt wurde.