

Eine goldene Episode in der farbenfrohen Geschichte des Fenton-Reagens**

George Z. Chen*

Elektrochemie · Fenton-Reagens · Gold ·
Heterogene Katalyse · Nanopartikel

Im Jahr 1900 veröffentlichte Henry J. H. Fenton, der zu dieser Zeit als Stipendiat der Royal Society im chemischen Laboratorium der Universität Cambridge arbeitete, die erste Episode einer farbenfrohen Geschichte,^[1a] die ihn seit 1876, der Zeit seines Grundstudium, begleitet hatte.^[1b] Fenton erzählte diese Geschichte lebhaft und legte dabei großen Wert auf die beobachteten Farben: „Reagiert Weinsäure in wässriger Lösung mit bestimmten Oxidationsmitteln in Gegenwart von Spuren eines Eisen(II)-Salzes, erhält man eine Lösung, die nach Zugabe von starker Lauge eine schöne Violett-färbung zeigt.“^[1c] Fenton fand heraus, dass unter den verschiedenen überprüften Oxidationsmitteln „Wasserstoffdioxid“, oder Wasserstoffperoxid (H_2O_2), wie es heute bezeichnet wird, besonders wirksam war.^[1c] Die wässrige Mischung aus Fe^{2+} und H_2O_2 , mit oder ohne weitere Zusätze, wurde seitdem ausführlich untersucht und heißt heute Fenton-Reagens.

Seiner Veröffentlichung von 1900 gab Fenton interessanterweise den Titel „Die Oxidation organischer Säuren in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen. Teil I“, womit er seine Hoffnung zum Ausdruck brachte, dass es zumindest einen Teil II der Geschichte geben würde. Vielleicht weil sich sein Interesse anderen Reaktionen wie der CO_2 -Reduktion zu Formaldehyd in Wasser zuwandte,^[1d] versäumte Fenton es jedoch, einen zweiten Teil seiner Arbeit zu veröffentlichen, obwohl er seine farbige Geschichte später erneut erzählte.^[1e] Dennoch haben zahlreiche Forscher, die in den vergangenen 110 Jahren aufgrund unterschiedlicher Interessen und Ziele auf Fentons Spuren wandelten, über neue Erkenntnisse berichtet.^[2–5] Heute ist allgemein anerkannt, dass die bemerkenswerte Oxidationswirkung des Fenton-Reagens von den Radikalen OH^\cdot und OOH^\cdot herrührt, die durch die katalyti-

schen Reaktionen (1) und (2) in dem Gemisch erzeugt werden.



Abhängig von dem Substrat und den Reaktionsbedingungen wurden kompliziertere oder leicht abgewandelte Mechanismen der Fenton-Reaktion beschrieben.^[2] Darüber hinaus wurden das Konzept und die Technik beispielsweise zu Elektro-Fenton-, Photo-Fenton- und Hetero-Fenton-Verfahren weiterentwickelt, in denen das Oxidationsmittel auf einem festen Substrat gebunden ist oder regeneriert wird.^[3a–c] Eine wichtige Ergänzung der ursprünglichen Arbeiten von Fenton ist die Anwendung von Komplexbildnern wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Ethylendiamindibbernsteinsäure (EDDS), um die Wirksamkeit von H_2O_2 anzupassen oder die hydrolytische Ausfällung von Fe^{2+} -Verbindungen aus nahezu neutralen ($\text{pH} > 5$) oder alkalischen Lösungen zu verhindern.^[3d–f] Unter Umweltaspekten sind das Fenton-Reagens und seine Derivate von besonderer Bedeutung für industrielle Verfahren, da sie zur Beseitigung organischer, häufig toxischer Schadstoffe aus verschiedenen Abwässern und Böden untersucht und angewendet wurden.^[3a–c]

Trotzdem haben fast alle früheren Forschungen zum Fenton-Reagens eines gemeinsam – das zu oxidierende Substrat ist typischerweise eine organische oder biologische Substanz. Die Auswirkung dieses außergewöhnlichen Reagens auf anorganische Substrate, insbesondere Metalle, blieben bis vor kurzem größtenteils unbeachtet.^[2d,4] Eine Ausnahme nutzte die Oxidationskraft des Fenton-Reagens, um eine dünne bioverträgliche TiO_2 -Beschichtung auf der Oberfläche der „Formgedächtnis“-Legierung NiTi zu erzeugen.^[2d] Eine neue Untersuchung von Nowicka, Scholz und Mitarbeitern hat nun zu dem überraschenden Ergebnis geführt, dass das Fenton-Reagens in der Lage ist, auch Gold – eines der reaktionsträgstesten Metalle – anzugreifen.^[4a] Sie fanden heraus, dass eine mit Fenton-Reagens behandelte Goldoberfläche ihre Rauheit verliert und wie poliert erscheint (Abbildung 1).

Wie Nowicka, Scholz und Mitarbeiter herausstellten,^[4a] werden sehr glatte Goldoberflächen in vielen Anwendungsbereichen wie beispielsweise der Elektrochemie, der Mikroelektronik, der Optik sowie für medizinische Implantate be-

[*] Prof. Dr. G. Z. Chen
College of Chemistry and Molecular Sciences
Wuhan University, Wuhan, 430072 (China)
und
Department of Chemical and Environmental Engineering
and Energy and Sustainability Research Division
Faculty of Engineering, University of Nottingham
Nottingham NG7 2RD (Großbritannien)
Fax: (+44) 115-951-4171
E-Mail: george.chen@nottingham.ac.uk
Homepage: <http://www.nottingham.ac.uk/~enzgzc>

[**] Ich danke Prof. F. Scholz und Prof. S. Fletcher für ihre sorgfältigen Korrekturen und konstruktiven Anmerkungen.

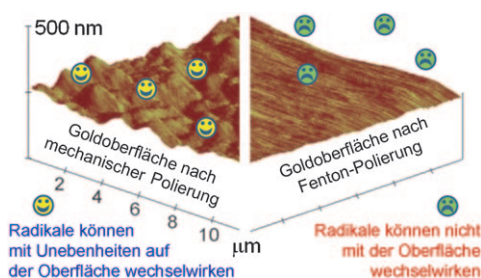


Abbildung 1. Vergleich von Rasterkraftmikroskopie-Bildern (aus Lit. [4a]) von mechanisch und mit Fenton-Lösung poliertem Gold. Im ersten Fall können Radikale mit den Fehlstellen (Oberflächenunebenheiten) auf der Goldoberfläche wechselwirken, im zweiten Fall (glattere Goldoberfläche) stoßen sie auf Schwierigkeiten.

nötigt. Die Oberflächenbeschaffenheit des Metalls ist in all diesen Fällen ein entscheidender Faktor. Im Vergleich zu anderen Metallen ist Gold sehr weich und duktil. Aufgrund dieser Eigenschaft ist es leicht verformbar, aber mechanisch nur schwer zu polieren. Nach dem üblichen Polieren mit Aluminiumoxidpulver (1 µm und 0.3 µm Korngröße auf einer feuchten Unterlage) sind bei Prüfung mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) noch mikrometer- und nanometergroße Unebenheiten auf der Metalloberfläche zu beobachten. Eine Behandlung mit Fenton-Reagens beseitigt diese Unebenheiten vollständig, und es verbleibt eine wesentlich glattere Oberfläche (Abbildung 1). Nowicka und Scholz bezeichnen dieses selektive Glätten von Oberflächenunebenheiten auf der Goldoberfläche als „Fenton-Polierung“, und sie glauben, dass eine lokale Oxidation des Golds durch die Hydroxylradikale im Fenton-Reagens dafür entscheidend ist.

In der Elektrochemie führt eine glattere Elektrodenoberfläche zu einer geringeren Spannung als eine rauere, wenn alle weiteren Bedingungen identisch sind. Dieses Ergebnis konnte von den Arbeitsgruppen Nowicka und Scholz problemlos bestätigt werden. Auch fanden sie heraus, dass das Fenton-Reagens nur während der ersten 30–40 Minuten des Immersionsexperiments wirksam war, was darauf hindeutet, dass der Angriff selektiv an den Unebenheiten, aber nicht an der glatten Goldoberfläche stattfindet. Diese Eigenschaft ist hinsichtlich der Herstellung glatter Goldoberflächen äußerst zweckmäßig, da der chemische Poliervorgang von selbst anhält, wenn eine glatte Oberfläche erreicht ist, ohne unnötige Verluste an Gold zu verursachen. Zudem kann ein derartiges Polierverfahren auch bei kleinen, unregelmäßig geformten Gegenständen aus Gold wie etwa Schmuckstücken angewendet werden. Anders als bei der mechanischen Polierung, bei der das entfernte Gold mit den Schleifpulvern und -flüssigkeiten verlorengeht, ist das im Fenton-Reagens gelöste Gold außerdem leicht zurückzugewinnen (zum Beispiel durch elektrochemische Extraktion).

In einer weiteren Studie^[4b] untersuchten die Arbeitsgruppen um Nowicka und Scholz die Auswirkung der „Fenton-Polierung“ auf die elektrokatalytische Aktivität des Golds. Dabei gingen sie von der Hypothese aus, dass die katalytische Aktivität des Golds von Oberflächendefekten ausgeht, die über partiell besetzte d-Orbitale verfügen und (in

ähnlicher Weise wie Platin) bei einigen Reaktionen mit radikalischen Intermediaten wechselwirken. Wie Abbildung 1 verdeutlicht, stehen Oberflächendefekte eher mit den Unebenheiten in Zusammenhang, und eine Beseitigung dieser Unebenheiten durch die Fenton-Polierung sollte die katalytische Aktivität der Goldoberfläche senken. Die Autoren führten verschiedene elektrochemische Experimente mit Goldelektroden aus, die in unterschiedlichem Ausmaß mit Fenton-Lösung poliert waren. Die Ergebnisse stimmten mit der Hypothese sehr gut überein.

Die von Nowicka, Scholz und Mitarbeitern veröffentlichten Befunde sind von großem Interesse – und sie werfen Fragen auf: Warum wurde beispielsweise diese Wirkung von Fenton-Reagens nicht früher entdeckt? In wissenschaftsgeschichtlichen Beiträgen stößt man häufig auf den Begriff des „glücklichen Zufalls“, um einen bedeutenden Durchbruch auf einem Gebiet zu erklären – ist dies auch bei dieser Entdeckung der Fall? Metallkatalysatoren werden oft in Form feiner Pulver eingesetzt, um den Kontakt mit der Substratspezies zu verbessern. Beispielsweise konnten Goldpartikel verschiedener Größe (nm bis µm) in amorpher, einkristalliner und polykristalliner Form hergestellt werden.^[5a] Die Anwendung von Goldnanopartikeln, gelegentlich in Gegenwart von Fenton-Reagens, als Katalysatoren zur Abwasserbehandlung ist eine gängige Praxis in Forschung und Industrie.^[5b,c] Es wäre daher von grundsätzlicher Bedeutung, die Auswirkungen der Fenton-Polierung auf kleine Goldpartikel zu erforschen. Abbildung 2 veranschaulicht die Übertragung



Abbildung 2. Fenton-Polierung von Gold-Mikropartikeln oder -Nanopartikeln mit überzeichneten Oberflächenunebenheiten oder -fehlstellen (schematisch). Ist die katalytische Aktivität eines solchermaßen polierten Goldteilchens in Reaktionen mit radikalischen Intermediaten verringert oder erhöht?

der Ergebnisse aus dieser Arbeit auf ein Mikro- oder Nanopartikel aus Gold mit unebener Oberfläche. Man muss sich fragen, ob der beschriebene Mechanismus auch auf pulverförmige Metallkatalysatoren anwendbar ist. Könnte eine kontrollierte Behandlung in Fenton-Lösung die katalytische Aktivität von Mikro- oder Nanometer-Metallpartikeln aufgrund der Größenabnahme verstärken, die mit der selektiven Auflösung einhergeht? Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, mithilfe von Fenton-Reagens eine vollständige Auflösung eines Metallpulvers oder die selektive Auflösung einer bestimmten Komponente in einem Legierungspulver oder -block zu erreichen? Dieser Aufzählung könnten viele weitere Fragen hinzugefügt werden: Antworten, genauere Theorien und, was am wichtigsten ist, die Weiterentwicklung der maßgeblichen Technologie erfordern jedoch die Beiträge von vielen Forschern, die Fentons Reaktion heute und in Zukunft nutzen und verbessern.

Haben Nowicka, Scholz und Mitarbeiter also eine neue, „goldene“ Episode in der farbigen Geschichte des Fenton-Reagens aufgetan? Die Antwort lautet offensichtlich ja!

Eingegangen am 10. März 2010

Online veröffentlicht am 29. Juni 2010

-
- [1] a) H. J. H. Fenton, H. O. Jones, *J. Chem. Soc.* **1900**, 77, 69; b) H. J. H. Fenton, *Chem. News* **1876**, 33, 190; c) H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc. Trans.* **1894**, 65, 899; d) H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 687; e) H. J. H. Fenton, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1902**, 11, 358.
- [2] a) V. L. Bohnson, *J. Phys. Chem.* **1921**, 25, 19; b) W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, *Trans. Farad. Soc.* **1951**, 47, 462; c) J. Vanderst, E. C. Timmer, J. G. Westra, C. Benckhui, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 95, 7535; d) C.-L. Chu, T. Hu., S. L. Wu, R.-M. Wang, Y.-S. Dong, P.-H. Lin, C. Y. Chung, P. K. Chu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2007**, 17, 902.
- [3] a) D. P. Li, J. H. Qu, *J. Environ. Sci.* **2009**, 21, 713; b) S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* **2009**, 147, 1; c) J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2006**, 36, 1; d) E. R. Stadtman, B. S. Berlett, *J. Biol. Chem.* **1991**, 266, 17201; e) Y.-G. Zhang, L.-L. Ma, J.-L. Li, Y. Yu, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 6264; f) X. Y. Xu, N. R. Thomson, *Chemosphere* **2007**, 69, 755.
- [4] a) A. M. Nowicka, U. Hasse, M. Hermes, F. Scholz, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1079; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1061; b) A. M. Nowicka, U. Hasse, G. Sievers, M. Donten, Z. Stojek, S. Fletcher, F. Scholz, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3070; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3006.
- [5] a) O. C. Compton, F. E. Osterloh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7793; b) Y. Sang, L. Zhang, Y. F. Li, L. Q. Chen, J. L. Xu, C. Z. Huang, *Anal. Chim. Acta* **2010**, 659, 224; c) Y. F. Han, N. Phonthammachai, K. Ramesh, Z. Zhong, T. White, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 908.
-