

# Aktivierungsenergie des $H_2O_2$ -Zerfalls im mikroheterogenen System in Gegenwart von Hydrosolen röntgenamorpher Eisen(III)-hydroxide

Von

Alfons Krause und Maria Rychlewska

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität und dem Institut für allgemeine Chemie der landwirtschaftlichen Hochschule Poznań (Polen)

(Eingegangen am 15. Juli 1964)

Die Hydrosole des röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxids und seines Polymerisationsprodukts katalysieren in einer Reaktion I. Ordnung mit verschiedener Geschwindigkeit den  $H_2O_2$ -Zerfall, der bei 27° und 37° untersucht wurde. Auch die daraus berechneten Aktivierungsenergien ergaben differente Werte.

Unter den Hydrosolen der Eisen(III)-hydroxide gibt es hydrophobe und auch hydroophile, die eine verschiedene Aktivität bei der Katalyse des  $H_2O_2$ -Zerfalls besitzen<sup>1</sup>. Während die hydrophoben Sole von  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -FeOOH wenig wirksam sind, ist das dunkelrote und völlig klare, hydrophile Sol des röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxids (Orthohydroxid) zweifellos aktiv. Außer dem Orthohydroxid, das übrigens nur ein Vertreter der zahlreichen röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxide ist<sup>2</sup>, wurde auch dessen Polymerisationsprodukt, das röntgenamorphe Polyorthohydroxid<sup>3</sup>, in Solform im  $H_2O_2$ -Zerfall bei 27° und 37° untersucht, worüber im folgenden berichtet wird.

## Experimenteller Teil

Das gewöhnliche, dem Analytiker geläufige Gel des röntgenamorphen, dunkelbraunen Eisen(III)-hydroxids (Orthohydroxid) wurde aus einer Lösung von 5 g  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$  in 100 cm<sup>3</sup>  $H_2O$  durch schnelle Fällung mit überschüssi-

<sup>1</sup> A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 229 (1961); vgl. G. M. Schwab und A. Kraut, ibid. **295**, 36 (1958).

<sup>2</sup> A. Krause und J. Leżuchowska, Mh. Chem. **95**, 203 (1964).

<sup>3</sup> A. Krause und M. Ciokówna, Z. anorg. allgem. Chem. **204**, 25 (1932).

gem NH<sub>3</sub> bei 18° erhalten und gründlich ausgewaschen. Das Polyorthohydroxid entsteht aus dem Orthohydroxidgel, wenn man letzteres in 1*n*-NaOH 3 Min. kocht<sup>3</sup>. Man wäscht es zweckmäßig mit heißem Wasser und läßt es dann auf dem Filter auskühlen. Zwecks Überführung der beiden Gele in den Solzustand peptisiert man jedes einzeln in Eisen(III)-chloridlösung, die 2 g FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 50 cm<sup>3</sup> enthält. Die anschließend sorgfältig dialysierten Hydrosole sind vollkommen klar und dunkelrot, obschon nicht farbengleich. Das Hydrosol des Polyorthohydroxids ist deutlich dunkler und auch zäher<sup>4</sup> als das Orthohydroxidsol gleichen Fe-Gehalts. In verd. Zustand sind die Sole goldgelb. Die für die nachstehenden Versuche benutzten Hydrosole hatten die folgende Zusammensetzung und Konzentration pro Liter: Orthohydroxidsol (*Ors.*) 18,6 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,46 g Cl. Polyorthohydroxidsol (*Pos.*) 12,8 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,35 g Cl. Wir verwendeten für jeden Einzelversuch 0,54 cm<sup>3</sup> *Ors.* oder 0,78 cm<sup>3</sup> *Pos.*, d. h. je 10 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 200 cm<sup>3</sup> 0,3proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Reaktionspartner werden erst nach Einstellung der gewünschten Temperatur miteinander vermischt und verbleiben dann ohne weitere Konvektion bis zum Abschluß der Messungen im Wasserthermostaten bei 27° oder 37°. Die Geschwindigkeit des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls wurde gasometrisch kontrolliert, indem man in bestimmten Zeitabständen das jeweils entwickelte O<sub>2</sub>-Volumen ermittelte. Die genaue Beschreibung dieser Methode wurde unlängst an anderer Stelle gegeben<sup>5</sup>.

### Ergebnisse

Wie aus den Angaben in Tab. 1 hervorgeht, zersetzen die beiden Hydrosole *Ors.* und *Pos.* die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in einer Reaktion I. Ordnung bei 27° und auch bei 37°, wobei *Pos.* der wirksamere Katalysator ist. Die aus diesen Daten nach der *Arrheniusschen* Formel berechneten Akti-

Tabelle 1. Hydrosole röntgenamorpher Eisen(III)-hydroxide (*Ors.* und *Pos.* = je 10 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall bei 27° und 37° (200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung = cm<sup>3</sup> Gesamt-O<sub>2</sub> s. unten).

Die Zahlenwerte geben die jeweils ermittelte O<sub>2</sub>-Menge in cm<sup>3</sup> an.

Zeit, Min.	<i>Ors.</i>		<i>Pos.</i>	
	27°	37°	27°	37
240	31,6	84,3	52,7	109,0
300	39,9	99,9	63,7	124,3
360	47,1	111,8	73,0	135,8
Gesamt-O <sub>2</sub>	191,3	197,3	191,3	197,3
K · 10 <sup>3</sup> im Mittel	0,77	2,33	1,34	3,32
<i>n</i>	3,02		2,47	
<i>E<sub>A</sub></i> cal/Mol	20,4 · 10 <sup>3</sup>		16,8 · 10 <sup>3</sup>	

<sup>4</sup> A. Krause, Z. Naturforsch. **16 b**, 757 (1961).

<sup>5</sup> A. Krause und Z. Winowski, Mh. Chem. **94**, 470 (1963).

vierungsenergien  $E_A$  ergaben differente Werte. Während in Gegenwart von *Pos.* die Aktivierungsenergie etwas erniedrigt wird, ist ein solcher Einfluß im Beisein von *Ors.* nicht vorhanden. Im letztgenannten Fall ist auch der Temperaturkoeffizient recht hoch. Vergleichsweise sei die Aktivierungsenergie des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls ohne Katalysator angegeben, die nach früheren Angaben<sup>6</sup>  $18,3 \cdot 10^3$  cal/Mol beträgt.

Die unterschiedlichen Auswirkungen von *Ors.* und *Pos.* in bezug auf die  $E_A$  sind immerhin bemerkenswert und bedürfen einer näheren Erklärung. Obschon beide Hydrosole entschieden feinteilig sind, ist das Hydrosol des Polyorthoferrohydroxids (*Pos.*) doch höhernmolekular<sup>3, 4</sup> als das Hydrosol des normalen Orthohydroxids (*Ors.*), das mehr an Kolloidelektrolyte erinnert. Ersteres ist demnach grobteiliger, so daß hier der heterogen-katalytische Charakter des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls etwas mehr hervortreten dürfte, womit eine verstärkte Sorption der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekülen im Vergleich mit *Ors.* zu erwarten ist.

Was schließlich die Moleküle des *Ors.* und *Pos.* anbelangt, so haben die letzteren mehr wirksame OH-Gruppen, an welchen nach Deformierung der chemisorbierten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekel HO- und HO<sub>2</sub>-Radikale auftreten, die den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall als Akzeptorkatalyse in Gestalt einer Reaktionskette auslösen<sup>1</sup>. Auch bei den entsprechenden Gelen sind ähnliche Unterschiede in ihrer katalytischen Aktivität vorhanden, die seinerzeit mit der größeren OH-Wirkgruppenzahl des Polyorthoferrohydroxids in Zusammenhang gebracht wurden<sup>3, 7</sup>.

<sup>6</sup> A. Krause und S. Magas, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **28**, 329 (1954).

<sup>7</sup> A. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1982 (1936).