

27. R. Fricke: Über die Struktur aktiver Stoffe¹⁾.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart; vorgetragen in der Sitzung vom 7. Dezember 1936.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1936.)

1) Gelegentlich von calorimetrischen Untersuchungen der Bildungswärmen kristallisierter Hydroxyde²⁾ stießen wir auf die merkwürdige Erscheinung, daß die Lösungswärmen bestimmter Oxyde in einem unerwartet starken Maße von der Darstellungsart abhängen. Speziell bei der Gewinnung der Oxyde durch Entwässerung von Hydroxyden zeigte sich, daß der Wärmeinhalt der Oxyde um so größer war, bei je tieferer Temperatur und je schneller die Darstellung vor sich ging³⁾. So fanden sich bei aus stabil kristallisiertem (rhombischen) ε -Zn(OH)₂⁴⁾ gewonnenem ZnO Unterschiede im molaren Wärmeinhalt bis zu 1.3 kcal⁵⁾, bei aus metastabil kristallisiertem α -Be(OH)₂ hergestelltem BeO Unterschiede bis zu 1.25 kcal⁶⁾, bei aus synthetischem Brucit dargestelltem MgO Unterschiede bis zu 2.7 kcal⁷⁾ und bei aus synthetischem Nadeleisenerz (kryst. α -FeOOH) gewonnenem α -Fe₂O₃ Unterschiede bis zu rund 5 kcal⁸⁾.

Die Ursachen dieser Unterschiede wurden in denselben Arbeiten durch röntgenographische Untersuchung, teilweise auch parallel dazu, an Hand von Elektronenstrahlaufnahmen⁶⁾ ermittelt. Hierbei zeigte sich, daß die Ursachen von Fall zu Fall unterschiedlich waren.

Bei dem in der genannten Weise hergestellten Zinkoxyd erwies sich als Grund des erhöhten Wärmeinhaltes eine Gitterstörung, welche sich röntgenographisch wie eine „Aufrauhung“ der Netzebenen äußerte, d. h. wie eine heftige Verstärkung des Debye-Wallerschen Temperatureffektes⁹⁾.

Bei den energiereichen Berylliumoxyden zeigte sich neben dieser Gitterstörung eine sehr geringe Teilchengröße, welche nach einer unter Berücksichtigung der Teilchenform vorgenommenen Berechnung zwischen dem

¹⁾ 13. Mitteil. über Struktur, Wärmeinhalt und sonstige Eigenschaften aktiver Stoffe von R. Fricke u. Mitarbb.; 12. Mitteil., von R. Fricke u. W. Zerrweck, vergl. Ztschr. Elektrochem. **43** [1937], Januarheft.

²⁾ R. Fricke u. B. Wullhorst, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **205**, 127 [1932].

³⁾ vergl. hierzu auch De Forcerand, Ann. Chim. Physique [7] **27**, 26 [1902].

⁴⁾ Bezügl. der in diesem Vortrag erwähnten kristallisierten Hydroxyde vergl. außer den angegebenen Literaturstellen: Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Akadem. Verlagsgesellsch., Leipzig), 1936.

⁵⁾ R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **214**, 177 [1933] u. Naturwiss. **21**, 366 [1933].

⁶⁾ R. Fricke u. J. Lücke, Ztschr. physikal. Chem. (B) **23**, 319, 330 [1933].

⁷⁾ R. Fricke u. J. Lücke, Ztschr. Elektrochem. **41**, 174 [1935].

⁸⁾ R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934] u. Ztschr. physikal. Chem. (A) **169**, 152 [1934].

⁹⁾ Die den in unseren Arbeiten gemachten Feststellungen betr. Gitterstörungen usw. zugrundeliegenden Messungen der integralen Intensitäten wurden an Hand streng vergleichbarer Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht: Präparatenstäbchen gepreßt, gleiche Stäbchendicke und -dichte, sorgfältigste (mikroskopische) Zentrierung der Stäbchen, gleiche Kamera, belassen in genau der gleichen Stellung vor der gleichen Röhre, gleiche Röhrenspannung und Röhrenstromstärke (primärseitige Zwischenschaltung einer Spannungskonstanthalteanlage), gleiche Belichtungszeit, gleiche Filmenulsion,

energiereichsten und dem energieärmsten Präparat einen Oberflächenunterschied von rund 6500 qm pro Mol bedingte.¹⁰⁾

Die aus der nach M. v. Laue¹¹⁾ und R. Brill¹²⁾ vorgenommenen Auswertung der Linienbreiten der Röntgenogramme sich ergebenden Teilchendimensionen waren, ähnlich wie wir das auch für das ebenfalls hexagonale α -Fe₂O₃ (vergl. unten) fanden, in Richtung der c-Achse geringer als in Richtung einer a-Achse. Dieser Befund konnte mittels Elektronenstrahl-aufnahmen direkt bestätigt werden, weil sich die Krystallplättchen hierbei, wie zu erwarten, auf der als Unterlage dienenden feinen Kollodiummembran so einstellten, daß die c-Achse auf der Membran senkrecht stand.

Bei den energiereichen Magnesiumoxyden wiederum zeigten sich vor allem sehr starke Gitterdehnungen (maximal bis zu 0.65%)¹³⁾, welche, wie die anderen oben genannten Struktureigentümlichkeiten, mit fallendem Wärmeinhalt abnahmen. Dabei blieb aber in dem Bereich vom energiereichsten Präparat bis zu dem um 1.7 kcal pro Mol. darunter liegenden die Teilchengröße praktisch dieselbe. Erst von da an zu einem um noch eine weitere kcal energieärmeren Präparat nahm nicht allein die Dehnung ab, sondern auch die Teilchengröße zu. Der Oberflächenunterschied in diesem Gebiet betrug insgesamt rund 7000 qm pro Mol. „Aufrauungen“ der Netzebenen waren bei den energiereichen Magnesiumoxyden nur unsicher nachzuweisen.

Bei den aus synthet. α -FeOOH gewonnenen α -Fe₂O₃-Sorten dagegen wurde wieder ein mit steigendem Wärmeinhalt sehr stark ansteigender Desorientierungszustand des Gitters gefunden. Der aus den mittleren Teilchengrößen zu berechnende Oberflächenunterschied zwischen dem energiereichsten und dem energieärmsten Präparat betrug hier nur etwa 2500 qm pro Mol, was, wie wir nachher noch genauer sehen werden, im Verhältnis zu den beobachteten Unterschieden im Wärmeinhalt sehr wenig ist und zur Erklärung der Energieunterschiede bei weitem nicht ausreicht. Bei diesen α -Fe₂O₃-Sorten ist also wieder in erster Linie der mehr oder weniger große Desorientierungszustand des Gitters für die Mehrgehalte an Wärme verantwortlich zu machen.

Entwicklung aller Filme einer Vergleichsserie gemeinsam im gleichen Bad und in gleicher Zeit, Photometrierung der Filme mit dem großen selbstregistrierenden Zeiß-Photometer. Planimetrierung der integralen Intensitäten mit einem empfindlichen Mikroscheibenrollplanimeter, Auswertung der Intensitäten an Hand einer Vergleichsaufnahmeserie an einem Präparat mit im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen abgestuften Belichtungszeiten (um den Zusammenhang zwischen Belichtungsstärke und Photometerausschlag auch für die nichtlinearen Gebiete zu erfassen).

Berücksichtigt wurden für den Intensitätsvergleich nur solche Präparate, deren Teilchengrößen so klein waren, daß weder die Absorption, noch die Primär- oder Sekundär-extinktion noch eine wesentliche Rolle spielten (Teilchen unter 10⁻⁵ cm).

Bezügl. alles weiteren, sowie auch bezügl. der Methodik der Bestimmung der Linienbreiten und Linienlagen verweise ich hier auf unsere früheren Arbeiten, insbesondere auch auf R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936]; s. auch weiter unten Anm. 24).

¹⁰⁾ Bezügl. Oberflächenberechnungen auf Grund der röntgenographisch ermittelten mittleren Teilchengrößen vergl. R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936].

¹¹⁾ Ztschr. Kristallogr. **64**, 115 [1926].

¹²⁾ Kolloid-Ztschr. **69**, 301 [1934]. Dort auch die früheren diesbezüglichen Veröffentlichungen von R. Brill u. Mitarbb.

¹³⁾ vergl. hierzu auch W. Büssem u. F. Köberich, Ztschr. physikal. Chem. (B) **17**, 310 [1932].

2) Daß dies der Fall ist, konnten wir vielleicht durch Versuche nach der Emaniermethode von Otto Hahn weiter erhärten¹⁴⁾. Dazu wurde die Fe(III)-nitrat-Lösung, aus der das später für die Darstellung des kryst. α -FeOOH dienende amorphe Fe(III)-oxydhydrat gefällt wurde, vor der Fällung mit Ammoniak mit ein wenig einer sehr verdünnten Lösung von Radiothornitrat versetzt. Das Radiothor sammelte sich dann im Niederschlag an und fand sich nachher im α -FeOOH vor.

Die Hahnsche Emaniermethode¹⁵⁾ ist bekanntlich eine Methode zur Bestimmung der Gesamtoberfläche eines Körpers. Sie geht von der Voraussetzung aus, daß die aus Radiothor auf dem Wege über ThX entstehende kurzlebige Emanation nur aus einer bestimmten Maximaltiefe der Kryställchen an die Oberfläche gelangen kann. Für diese Tiefe ist die Rückstoßenergie der Emanationsatome maßgebend, welche eine ganz bestimmte Rückstoßweglänge der Emanationsatome im Krystall zur Folge hat, wie man sie z. B. auch bei α -Strahlen in Gasen kennt. Die Diffusion kann demgegenüber wegen der Kurzlebigkeit der Thoriumemanation (Halbwertszeit 54.5 Sek.) vielfach nur eine untergeordnete Rolle spielen¹⁶⁾.

Die aus dem Präparat herauskommende Emanation wird bei der Methode durch einen Stickstoffstrom vom Präparat hinweg in ein Elektrometer geführt und dort ionometrisch gemessen.

Wir stellten nun aus dem mit Radiothor indizierten α -FeOOH bei verschiedenen Temperaturen in einem mit P_2O_5 getrockneten N_2 -Strom aktive α -Fe₂O₃-Sorten her und bestimmten deren Emanationsabgabe vergleichend bei derselben Temperatur. Außerdem bestimmten wir röntgenographisch die mittlere Teilchengröße der einzelnen Präparate, woraus sich ebenfalls ein Maß für die Gesamtoberfläche der Präparate gewinnen ließ.

Bei einem Vergleich der auf beiden Wegen ermittelten Oberflächen zeigte sich, daß, nach der Emaniermethode beurteilt, die Oberfläche mit steigendem Wärmeinhalt der Präparate viel schneller zuzunehmen schien als nach der Röntgen-Methode. Eine genaue Auswertung der Ergebnisse der Untersuchung des Emaniervermögens (EmV) unter Berücksichtigung des restlich in den Präparaten noch vorhandenen α -FeOOH, der absoluten EmV-Werte¹⁷⁾, der erhöhten Möglichkeit der Emanationsabgabe in der Gegend der Kanten und Ecken sowie der röntgenographisch festgelegten Oberflächengrößen führte zu dem Ergebnis, daß die Rückstoßweglänge der Emanation im α -Fe₂O₃, d. h. also die Tiefe, aus der Emanation maximal noch an die Oberfläche der Krystalllithen gelangt, mit steigendem Desorientierungsgrad (und Wärmeinhalt) des Gitters scheinbar stark ansteigt. Für unser energiereichstes (bei 200⁰ in 3 Stdn. aus α -FeOOH hergestelltes) Präparat war die berechnete mittlere Rückstoßweglänge rund 10-mal so groß wie für unser energieärmstes (bei 800⁰ hergestelltes) Präparat¹⁸⁾. Der Effekt ist so groß, daß er bestimmt

¹⁴⁾ Versuche zusammen mit R. Mumbrauer. Veröffentlichung erscheint binnen kurzem.

¹⁵⁾ vergl. O. Hahn u. V. Senftner, Ztschr. physik. Chem. (A) **170**, 191 [1934].

¹⁶⁾ Näheres bei F. Straßmann, Ztschr. physik. Chem. (B) **26**, 353 [1934].

¹⁷⁾ Die Bestimmung der absoluten EmV-Werte von Testpräparaten wurde im Institut von Hrn. Prof. Otto Hahn, Berlin-Dahlem, ausgeführt, wofür wir Hrn. Hahn auch hier unseren wärmsten Dank sagen.

¹⁸⁾ Betr. der Gitterstörungen usw. vergl. R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934].

außerhalb der Fehlergrenze der betreffenden Rechnungen, insbesondere auch der Unsicherheiten der röntgenographischen Oberflächenbestimmung¹⁹⁾ liegt. Der Effekt würde also an sich die röntgenographisch gefundenen Gitterstörungen bestätigen und als Gitterauflockerungen charakterisieren. Doch erscheint der genannte Anstieg dieser „Rückstoßweglängen“, trotzdem auch die Diffusion mit darin steckt, ausnehmend groß. Zudem war diese „Rückstoßweglänge“ beim ungestörtesten Gitter gegenüber dem nach der Literatur zu erwartenden¹⁶⁾ um rund 2 Zehnerpotenzen zu klein. Es ist daher ziemlich sicher, daß für die Emanationsabgabe hier die Zusammenpackung der (röntgenographisch allein faßbaren) Primärteilchen zu Sekundärteilchen sehr erschwerend wirkte, daß also die durch die *Em V*-Methode gefaßte Oberfläche (Sekundärteilchen-Oberfläche) viel kleiner war, als die röntgenographisch erfaßbare. Wegen aller weiteren Einzelheiten vergl. die bald erscheinende Originalarbeit.

3) Einen Fall, bei dem der Wärmeinhalt eines aktiven Stoffes nach dem röntgenographischen Befund im wesentlichen nur auf Grund von Oberflächenunterschieden zu erklären war, fanden wir erstmals für in bestimmter Weise hergestellte energiereiche Magnesiumhydroxyde²⁰⁾. Hier ergaben sich je nach dem Alterungsgrad der betreffenden Magnesiumhydroxyde Unterschiede im Wärmeinhalt bis zu 0.850 kcal pro Mol. Einem Unterschied von 600 cal pro Mol entsprach bei diesen Präparaten ein Oberflächenunterschied von rund 7500 qm, was eine mittlere Gesamtoberflächenenergie von rund 330 erg/qcm bedeuten würde. Größere Desorientierungszustände konnten wir in diesem Falle ebensowenig nachweisen wie Gitterdehnung.

Dagegen fanden wir in einem anderen Falle bei $Mg(OH)_2$ röntgenographisch Primärteilchen mit unregelmäßigen Gleitungen parallel zur Ebene leichtester Spaltbarkeit (001) dieses ausgesprochenen Schichtengitters. Es handelt sich hier um einen zuerst von H. Arnfelt²¹⁾ diskutierten, kürzlich auch von U. Hofmann und D. Wilm²²⁾ bei Kohlenstoffen gefundenen Baumodus der Primärteilchen, der bei $Mg(OH)_2$, wie zu erwarten, nur eine geringe Erhöhung des Wärmeinhaltes (etwa 100 cal pro Mol) bedingte.

4) Weitere Untersuchungen über Struktur und Wärmeinhalt aktiver Oxyde zeigten ganz deutlich, daß nicht allein die Darstellungsweise, sondern auch die Art des Ausgangsmaterials für den Zustand des Oxydes von ausschlaggebender Bedeutung ist. So erhielten wir z. B. bei der vorsichtigen Entwässerung von frisch hergestelltem, amorphem α -Fe(III)-oxydhydrat noch wesentlich energiereichere Oxyde als bei der Entwässerung von synthet. Nadeleisenerz (α -FeOOH). Wir gewannen hier α -Fe(III)-oxyde mit bis über 13 kcal pro Mol erhöhtem Wärmeinhalt²³⁾.

Als Ursache der Erhöhung des Wärmeinhaltes ergab sich in erster Linie Beimengung von noch röntgenographisch amorphem Material²⁴⁾.

¹⁹⁾ vergl. hierzu R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936]; R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. **43** [1937], Januarheft.

²⁰⁾ R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936].

²¹⁾ Ark. Mat. Astron. Fysik (B) **23**, 1 [1932]. ²²⁾ Ztschr. Elektrochem. **42**, 512 [1936].

²³⁾ R. Fricke u. L. Klenk, Ztschr. Elektrochem. **41**, 617 [1935].

²⁴⁾ Einfache Beimengung von röntgenographisch amorphem Material äußert sich in einer Abschwächung der Interferenzen, die bei allen Ablenkungswinkeln und Interferenzordnungen prozentual dieselbe ist (R. Fricke u. L. Klenk, l. c. S. 620, rechte Spalte, Anm. 1), während die Desorientierungszustände („Aufrauhungen“ der Netzebenen) neben einer Interferenz-Abschwächung einen verstärkten Abfall der Intensitäten mit steigender Interferenzordnung zur Folge haben.

Das in das amorphe Material eingebettete und daraus herausgewachsene kristalline Material war durchweg erheblich kleinteiliger als das bei Fricke und Ackermann aus synthet. α -FeOOH gewonnene und zeigte Oberflächendifferenzen bis zu rund 15500 qm pro Mol. Wie ein Vergleich mit den vorhin zu den aktiven Beryllium- und Magnesiumoxyden angegebenen Zahlen leicht erkennen läßt, und wie wir nachher noch weiter sehen werden, könnte dieser Oberflächenunterschied die gefundenen enormen Unterschiede des Wärmeinhaltes selbst dann nur zu einem kleinen Bruchteil bedingen, wenn die Präparate ausschließlich aus diesen feinen Krystalltichen bestanden hätten.

Weiterhin fand sich bei dem kristallinen Anteil ein deutlicher Hinweis auf kräftige Gitterstörungen, woraus sich der Schluß ergab, daß aus fester amorpher Phase auskristallisierendes Material nicht, wie etwa aus der flüssigen oder Gasphase kristallisierendes, sofort in gut durchgebildeten Krystallen anwächst, sondern zuerst in gestörten. Dies ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Krystallisation aus amorpher fester Phase eine erschwerte sein muß.

5) Besonders schön ging der vorhin erwähnte Zusammenhang zwischen der Struktur der aktiven Oxyde und der Art des betreffenden Ausgangsmaterials hervor aus Untersuchungen über aktives γ -Fe₂O₃²⁵⁾. Dieses kubisch im Spinellgitter kristallisierende, ferromagnetische Oxyd²⁶⁾ gewannen wir einerseits durch Entwässern verschiedener γ -FeOOH-Präparate, andererseits durch Oxydation verschiedener Sorten von Fe₃O₄ bei Temperaturen von 400° an abwärts.

Der zwischen den verschiedenen erhaltenen γ -Fe₂O₃-Präparaten maximal gefundene Unterschied im Wärmeinhalt betrug rund 10 kcal pro Mol Fe₂O₃. Als Ursache für die Verschiedenheiten des Wärmeinhaltes ließen sich röntgenographisch in erster Linie Unterschiede der Teilchengröße feststellen, denen Unterschiede in der molekularen Oberfläche bis über 60000 qm pro Mol entsprachen.

Eine theoretische Erläuterung hierzu gibt Fig. 1. Auf dieser ist in Richtung der Abszisse „m“ eingetragen, das ist die Anzahl der Identitätsperioden,

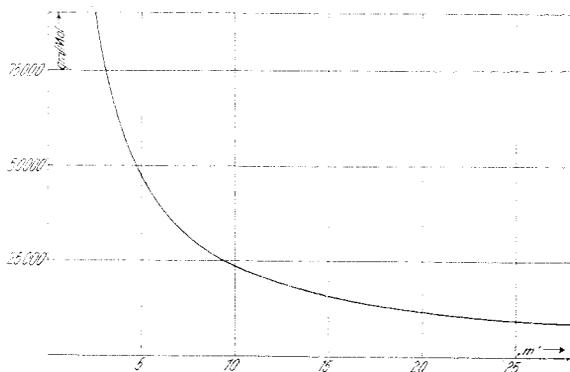


Fig. 1.

²⁵⁾ R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. **43** [1937], Januarheft.

²⁶⁾ vergl. Gmelins Handbuch d. anorgan. Chem., 8. Auflage, Bd. Eisen, Teil B, S. 68 ff.

welche auf eine Kante des würfelförmig angenommenen Primärteilchens jeweils entfällt. Die Länge der Teilchenkante ergibt sich aus diesem m durch Multiplikation mit der Identitätsperiode des γ - Fe_2O_3 , nämlich $a = 8.322 \text{ \AA}$ ²⁷⁾. In Richtung der Ordinate sind die zu den betreffenden Primärteilchengrößen gehörigen Oberflächen pro Mol Fe_2O_3 in qm eingetragen. Man erkennt aus der Figur deutlich, daß bestimmte Änderungen von m um so größere Absolutänderungen der molekularen Oberfläche zur Folge haben, je kleiner die Teilchendimensionen an sich schon sind. Befindet man sich also einmal im Gebiet sehr kleiner Dimensionen, so bewirken verhältnismäßig geringe Änderungen der Teilchengröße sehr starke Oberflächenänderungen.

Die kleinste von uns gefundene mittlere Teilchengröße entsprach nun einem m von 3.5 (29.1 \AA), und zwar gehörte dieses m zu dem bei der tiefsten Temperatur (200°) aus synthet. γ - FeOOH gewonnenen γ - Fe_2O_3 . Die mittlere Teilchengröße des großteiligsten der von uns insgesamt untersuchten γ - Fe_2O_3 -Präparate lag bei $m = 26$ (216 \AA).

Einen Überblick über diese Befunde gibt Tab. 1^{27a)}.

Tabelle 1.

Nr.	γ - Fe_2O_3 gewonnen aus:	Darstellungs- art	Darstellungs- temp. und -zeit	Mol. Lö- sungs- wärme pro Fe_2O_3 in kcal	m	$m \times a$ in \AA	Molekulare Oberfläche in qm
1	synth. γ - FeOOH	im trocknen Luftstrom	300° 1 Stde.	63.4	4.3	35.8	55 000
2	synth. γ - FeOOH	im Vak. neben kaltem P_2O_5	200° 4 Stdn.	63.0	3.5	29.1	68 000
3	„	„	300° 1 Stde.	60.0	4.7	39.1	50 000
4	„	„	400° 1 Stde.	59.0	5.4	45.0	43 500
5	mineral. γ - FeOOH	„	300° 1 Stde.	56.75	8.5	70.9	28 500
6	Fe_3O_4 mit „ $m'' = 8.7$	im Sauer- stoffstrom	300° 1 Stde.	57.2	8.2	68.2	29 500
7	Fe_3O_4 mit „ $m'' = 25$	„	300° 1 Stde.	55.5	26	216	900

Es wurden nun auch die Teilchengrößen der Ausgangsmaterialien bestimmt. Dabei ergaben sich folgende Zusammenhänge zwischen den Teilchengrößen der γ - Fe(III) -oxyde und ihrer Ausgangsmaterialien:

a) Die mittlere Teilchengröße unseres künstlich dargestellten rhombischen γ - FeOOH entsprach in Richtung der b -Achse $m_2 = 8$ und in Richtung der c -Achse $m_3 = 9$. Die daraus durch Entwässerung bei 200—400° hergestellten kubischen γ -Oxyde hatten $m = 3.5$ bis 5.4 (Tab. 1).

²⁷⁾ G. Hägg, Ztschr. physikal. Chem. (B) **29**, 95 [1935].

^{27a)} Entnommen aus R. Fricke u. W. Zerrweck, l. c.

b) Die Teilchengröße unseres mineralischen γ -FeOOH war so hoch, daß sie röntgenographisch nicht mehr vermessen werden konnte. Das daraus bei 300° hergestellte γ -Fe₂O₃ hatte ein m von 8.5.

Trotzdem also die Entwässerung stets eine Verminderung der Primärteilchengröße zur Folge hat, ist die Teilchengröße des Entwässerungsproduktes hier stets um so größer, je höher die Teilchengröße des Ausgangsmaterials war.

c) Hierzu sei ergänzend bemerkt, daß sich die gleiche Gesetzmäßigkeit auch bezüglich der aktiven α -Fe(III)-oxyde ergab. Denn aus den Halbwertsbreiten vergleichbarer Röntgen-Aufnahmen ging hervor, daß, wie nach den Darstellungsmethoden zu erwarten, die Teilchengröße des von R. Fricke und P. Ackermann²⁸⁾ als Ausgangsmaterial benutzten synthet. α -FeOOH erheblich größer war, als die Teilchengröße des bei Fricke und Zerrweck benutzten synthet. γ -FeOOH²⁹⁾. Dementsprechend lagen auch die Teilchengrößen der aus dem α -FeOOH durch schonende Entwässerung hergestellten α -Fe(III)-oxyde bei Fricke und Ackermann erheblich höher als die Teilchengrößen der γ -Fe₂O₃-Sorten bei Fricke und Zerrweck.

Aus diesen Befunden geht ganz deutlich hervor, daß man sich die Bildung des aktiven Oxydes aus dem kryst. Hydroxyd nicht so vorstellen darf, daß bei der Entwässerung das Gitter des Hydroxydes zu einem Chaos, d. h. einem amorphen Oxyd zusammenbricht, aus dem dann das krystalline Oxyd herauswächst. Denn dann wären die beobachteten Zusammenhänge zwischen der Teilchengröße des kryst. Ausgangsmaterials und des krystallinen Entwässerungsproduktes ganz unverständlich, und es dürften dann auch die großen Unterschiede zwischen den vorhin erwähnten Entwässerungsprodukten aus amorphem Hydroxyd (Fricke und Klenk) und denen aus krystallinem Hydroxyd nicht bestehen.

Andererseits darf man aber, um sich das Verständnis dieser Entwässerungsvorgänge zu erleichtern, die krystallinen Hydroxyde auch nicht etwa als Oxydgitter auffassen, in welche die Wassermoleküle wie Krystallwasser eingelagert sind. Denn soweit Hydroxydgitter bisher röntgenographisch aufgeklärt wurden, enthalten sie das Hydroxydwasser stets in Form von OH-Gruppen und nicht als fertiges H₂O³⁰⁾.

d) Am auffälligsten war der Zusammenhang zwischen der Teilchengröße des γ -Oxydes und der des Ausgangsmaterials bei der Gewinnung des γ -Fe₂O₃ aus Fe₃O₄ durch Oxydation bei 300°.

Hier wurde einerseits ein Fe₃O₄ mit $m = 8.7$ benutzt. Das daraus erhaltene γ -Fe₂O₃ hatte $m = 8.2$. Aus einem Fe₃O₄ mit $m = 25$ dagegen erhielten wir ein γ -Fe₂O₃ mit $m = 26$.

Die Teilchengröße blieb also hier innerhalb der Fehlergrenze der röntgenographischen Teilchengrößenmessung konstant.

²⁸⁾ R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934].

²⁹⁾ Das α -FeOOH wurde unter Lauge oberhalb 100° gewonnen, das γ -FeOOH bei annähernd neutraler Reaktion unterhalb 45°; vergl. hierzu die Originalarbeit von R. Fricke u. W. Zerrweck, l. c.

³⁰⁾ vergl. Fricke-Hüttig: Hydroxyde und Oxydhydrate (Akadem. Verlagsges., Leipzig 1936), S. 506 ff.

Dieser zunächst sehr auffällige Befund wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß nach neuesten Untersuchungen von G. Hägg³¹⁾ und E. J. W. Verwey³²⁾ das γ -Fe₂O₃ dasselbe Sauerstoffgitter besitzt wie Fe₃O₄ (Spinellgitter). Auch die Eisenatome sitzen im Gitter des γ -Fe₂O₃ noch an den Plätzen, welche im Spinellgitter für sie vorgesehen sind. Nur ist im Gitter des γ -Fe₂O₃ $\frac{1}{9}$ dieser Plätze unbesetzt. Diese „Leerstellen“ sind statistisch über das Gitter verteilt.

Diese unter Bildung von Leerstellen, aber sonst unter Erhaltung des Baues und der Größe der Kryställchen vor sich gehende Oxydation ist ein präparatives Gegenstück zu der von C. Wagner und Mitarbeitern genauer untersuchten Erscheinung der Zunahme der Leitfähigkeit von Cu₂O unter höheren Sauerstoffdrucken³³⁾.

6) Auch bei den aktiven Zinkoxyden, welche ich schon zu Anfang meines Vortrages erwähnte, finden sich Zusammenhänge zwischen der Art des Ausgangsmaterials und der Struktur des daraus hergestellten aktiven Oxydes. Das zeigt z. B. eine schöne Arbeit von A. Schleede, M. Richter und W. Schmidt³⁴⁾ sowie ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit denjenigen von R. Fricke und P. Ackermann³⁵⁾. Schleede und Mitarbeiter gewannen ihre Zinkoxyde durch Zersetzung von Nitrat, aus mit Wasser oder CO₂ vorbehandeltem Zinkoxyd, durch Fällung aus Salzlösung in der Hitze usw. Sie erhielten je nach Ausgangsmaterial verschieden aktive Präparate, u. a. auch solche mit röntgenographisch vermeßbarer Teilchengröße, während Fricke und Ackermann nach schonender Zersetzung von stabilem ϵ -Zinkhydroxyd als Grund der Erhöhungen der Aktivität der ZnO-Präparate im wesentlichen nur sehr starke Gitterstörungen fanden. Ebenso fanden Graue und Köppen nach der Emaniermethode O. Hahns eine Abhängigkeit der Eigenschaften des aktiven Zinkoxydes vom Ausgangsmaterial (Zinkoxalat bzw. gefälltes Zinkhydroxyd)³⁶⁾.

Auch wir haben schon lange vor dem Erscheinen dieser Arbeiten uns mit der Frage der Abhängigkeit der Eigenschaften aktiver Zinkoxyde vom Ausgangsmaterial befaßt³⁷⁾. Schon beim Ausgehen von Zinkhydroxyden ist ja hier die Möglichkeit der Variation sehr groß, da Zinkhydroxyd außer in amorpher Form noch in 5 verschiedenen krystallinen Modifikationen vorkommt, welche der Reihenfolge steigender Stabilität nach mit α — ϵ bezeichnet werden³⁸⁾. Amorphes Zinkhydroxyd und die kryst. Zinkhydroxyde α — γ sind so instabil, daß sie größtenteils schon unter kaltem Wasser in Oxyd + H₂O zerfallen. Man hat also hier die Möglichkeit der Gewinnung von Zinkoxyd auf kaltem Wege, wobei ein hoch aktives Präparat erwartet werden kann.

³¹⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **29**, 95 [1935].

³²⁾ Ztschr. Kristallogr. (A) **91**, 65 [1935]; vergl. auch E. Kordes, Ztschr. Kristallogr. (A) **91**, 193 [1935].

³³⁾ C. Wagner, Angew. Chem. **41**, 735 [1936].

³⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **223**, 49 [1935]. Weiteres über aktive Zinkoxyde s. bei G. F. Hüttig, Kolloid-chem. Beih. **39**, 277 [1934]. Dort auch eine weitgehende Berücksichtigung der übrigen Literatur.

³⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **214**, 177 [1933].

³⁶⁾ G. Graue u. R. Köppen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 49 [1936].

³⁷⁾ Versuche zusammen mit K. Meyring, Publikation erscheint binnen kurzem.

³⁸⁾ W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **13**, 314 [1930]; R. Fricke, C. Gottfried u. W. Skaliks, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **166**, 244 [1927]; vergl. auch Fricke, Hüttig: Hydroxyde und Oxydhydrate (Akadem. Verlagsges., Leipzig 1936), S. 402 ff.

Die untersuchten Zinkoxyde wurden auf folgende Weisen hergestellt:

- 1) Durch vorsichtige Entwässerung von ϵ -Zn(OH)₂ bei 120°.
- 2) Durch Fällung von amorphem Zinkhydroxyd unter solchen Bedingungen, daß unter der Mutterlauge ein spontaner Zerfall in Oxyd + Wasser schon bei Zimmertemperatur eintritt.
- 3) Durch Entwässerung von β -Hydroxyd bei 100°.
- 4) Durch Entwässerung von topochemisch aus Zinkoxalat gewonnenem, amorphem Hydroxyd bei 100°.

Auch hier zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit des Wärmehaltes nicht allein von der Darstellungsart, sondern auch vom Ausgangsmaterial. Das bei weitem energiereichste Präparat wurde nach Methode 2) erhalten. Seine Lösungswärme lag um rund 1 kcal über der eines mehrere Stdn. auf 700° erhitzten „normalen“ Zinkoxydes. Bezüglich aller weiteren Einzelheiten möchte ich auf die demnächst erscheinende ausführliche Veröffentlichung zusammen mit K. Meyring verweisen.

Die Tatsache, daß nicht allein die Darstellungs- und Behandlungsart, sondern auch die Art des Ausgangsmaterials so große Bedeutung für Struktur und Wärmehalt aktiver Stoffe hat, ordnet letztere ganz eindeutig den „genomorphen“ Stoffen³⁹⁾ im Sinne V. Kohlschütters zu.

28. D. Vorländer: Über die Beweglichkeit der Jodogruppe im *p*-Jodonitrobenzol. (Bearbeitet mit Hellmuth David.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]
(Eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Im *o*- und *p*-Dinitro-benzol ist, wie allgemein bekannt, eines der beiden positiven Nitryle leicht durch negative Reste —OH, —O-Alkyl und —NH₂ bei der Einwirkung von kochender Alkalilauge, Natriumalkoholat-Lösung und Ammoniak austauschbar unter Abspaltung von Nitrit. Wie verhält sich nun Jodo-nitrobenzol, in dem das positive Jodoyl an der Stelle eines der beiden Nitryle des Dinitro-benzols steht?

Bei den ersten Versuchen mit *p*-Jodo-nitrobenzol und verdünnter Natronlauge ergab sich¹⁾, daß beim Verreiben sofort, schon bei 15—20°, eine Reaktion beginnt. Das erwartete *p*-Nitro-phenol entsteht nur in sehr untergeordnetem Maße, denn das Jodoyl wird hauptsächlich durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung von Nitrobenzol und Alkalijodat²⁾, welche auch mitunter nur als Nebenprodukte bei allen Umsetzungen des *p*-Jodonitrobenzols mit alkalischen, heißen Lösungen und bei 15—20° mit konzentrierter Ammoniak-Lösung entstehen³⁾. Beim Schütteln mit Silberoxyd

³⁹⁾ vergl. Fricke-Hüttig: Hydroxyde u. Oxydhydrate (Akadem. Verlagsges., Leipzig 1936), S. 529.

¹⁾ Vorländer u. Büchner, B. 58, 1291 [1925].

²⁾ vergl. Abspaltung der Jodogruppe als Jodat: Hartmann u. V. Meyer, B. 26, 1730 [1893]; 27, 1598 [1894]; L. S. Allen, B. 26, 1742 [1893]; Willgerodt, B. 29, 2008 [1896].

³⁾ H. David, Dissertat. Halle 1928 (im Druck 1930); eine genaue Untersuchung der Reaktionsprodukte von *p*-Jodo-nitrobenzol mit Ammoniak, unter denen sich auch *p*-Nitranilin zu befinden scheint, fehlt.