

71. Robert Fricke und Robert Dachs: Oberfläche und Wärmeinhalt bei höher erhitzten KupferII-oxyden. XXXVI. Mitteil. über aktive Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern*).

Aus d. Laborat. für Anorgan. Chem. d. Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingegangen am 27. Januar 1939.)

Kürzlich veröffentlichten wir eine Arbeit über den Wärmeinhalt und Gitterzustand verschiedener aktiver CuO-Sorten, die durch je 2-stdg. Erhitzen eines bei tiefer Temperatur gewonnenen aktiven CuO auf verschieden hohe Temperaturen dargestellt worden waren¹⁾. Die höchste dort für ein calorimetrisch untersuchtes Präparat verwandte Vorerhitzungstemperatur war 600⁰, weil noch höher erhitzte Präparate sich in der zur Bestimmung der Lösungswärme verwandten 3-n. Salzsäure bei der Calorimetrierungstemperatur von 20⁰ nicht genügend schnell lösten. Der Unterschied im Wärmeinhalt zwischen dem aktivsten CuO und dem auf 600⁰ vorerhitzten betrug 1.45 kcal pro Mol, der Unterschied im Wärmeinhalt zwischen dem auf 400⁰ und dem auf 600⁰ vorerhitzten Präparat betrug nur noch rd. 0.3 kcal pro Mol.

In einer älteren Arbeit von Joannis²⁾ wird nun angegeben, daß ein durch Kochen von Kupferhydroxyd mit Wasser und anschließendes 8-stdg. Erhitzen auf 440⁰ gewonnenes CuO eine um ~ 2 kcal größere mol. Lösungswärme habe, als ein aus Nitrat oder Sulfat durch starkes Glühen gewonnenes. Dieser Unterschied im Wärmeinhalt erschien neben unseren soeben genannten Befunden erstaunlich hoch. Wir prüften ihn deshalb nach.

Die calorimetrischen Messungen.

Wir bestimmten die Lww. der früher beschriebenen, je 2 Stdn. auf 600 und auf 800⁰ erhitzten CuO-Präparate³⁾, außerdem noch die Lw. eines weiteren CuO-Präparates, zu dessen Gewinnung das gleiche Ausgangsmaterial (bei 40⁰ durch Fällung gewonnenes CuO) 2 Stdn. auf 900⁰ vorerhitzt worden war⁴⁾. Als Lösungsmittel bewährte sich die von Joannis angegebene Mischung, und zwar verwandten wir auch eine Lösung von 100 g reinem NH₄J (Merck) in 100 ccm 2.5-n. Salzsäure. In 10 ccm hiervon lösten sich ~ 0.15 g des auf 900⁰ vorerhitzten CuO in kürzerer Zeit bei 40⁰ ohne Rückstand oder Ausfällung von CuJ.

Als Calorimeter verwandten wir ein bereits früher beschriebenes mit der gleichen Methodik⁵⁾. Für jede Einzelmessung wurden 30 ccm der oben angegebenen Lösung verwandt. Der Wasserwert des Calorimeters betrug 210 cal. Die Substanzeinwägen lagen zwischen 0.32 und 0.37 g, die Temperatursteigerungen in der Reaktionsperiode (Δt -Werte) zwischen 0.41 und 0.49⁰. Die Dauer der Reaktionsperioden war stets < 10 Minuten. Die Ergebnisse finden sich in der Tafel.

*) XXXV. Mitteil. (über pyrophores Kupfer) von R. Fricke u. F. R. Meyer, Ztschr. physik. Chem. [A] **183**, 177 [1938].

¹⁾ R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, B. **71**, 1744 [1938].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **102**, 1161 [1886].

³⁾ R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, l. c.

⁴⁾ Oberhalb von 1050⁰ beginnt sich CuO unter dem O₂-Druck der Atmosphäre schon in Cu₂O und O₂ zu zersetzen. Vergl. L. Wöhler und N. Jochnum, Ztschr. physik. Chem. [A] **167**, 169 [1933].

⁵⁾ R. Fricke u. F. R. Meyer, Ztschr. physik. Chem. [A] **183**, 177 [1938]; **181**, 409 [1938].

Die in der Tafel stehenden molekularen Lösungswärmen beziehen sich auf je ein Mol CuO. Der Wassergehalt wurde für die Berechnung von der Einwage abgezogen.

| Vorerhitzungs- temp. des Präparates | Restlicher Wassergehalt in % | Mol. L.w. in kcal pro CuO bei 40° | | Mittlere Primärteilchen- größe des Präpa- rates ⁶⁾ in Å |
|---|------------------------------------|--------------------------------------|--------|---|
| | | Einzelwerte | Mittel | |
| 600° | 0.17 | 21.61 | 21.63 | ~ 3500 |
| | | 21.64 | | |
| | | 21.67 | | |
| | | 21.60 | | |
| 800° | 0.07 | 21.58 | 21.56 | ~ 10000 |
| | | 21.55 | | |
| | | 21.53 | | |
| | | 21.59 | | |
| 900° | --- | 21.54 | 21.54 | ~ 10000 |
| | | 21.52 | | |
| | | 21.55 | | |
| | | 21.57 | | |

Wie man aus der Tafel ersieht, trifft die von uns früher geäußerte Vermutung, daß ein Erhitzen des CuO über 600° hinaus keine wesentliche Verminderung der Lösungswärme mehr mit sich bringt, zu. Das 600°-Präparat hat nach der Tafel nur noch einen um 0.09 kcal höheren molekularen Wärmeinhalt als das 900°-Präparat, während man nach den alten Messungen von Joannis (vergl. oben) ~ 1.7 kcal hätte annehmen müssen.

Das verwandte Lösungsmittel wurde auch auf seine Verdünnungswärme hin untersucht: In jeweils frische Calorimeterbeschickungen (30 ccm Lösg.) wurden dünnwandige Glaskugeln mit Wassermengen zwischen 0.3 und 1.5 g H₂O gegeben. Nach Temperaturengleich bewirkte ein Zerdrücken der Kugeln in der Lösung⁷⁾ nur Temperaturanstiege, welche innerhalb der Fehlergrenze der Messungen lagen. Die differentiale Verdünnungswärme war also sehr klein und konnte jedenfalls für unsere Messungen vollkommen vernachlässigt werden.

Zusammenfassung.

Bei tiefer Temperatur hergestelltes aktives Kupferoxyd wurde in verschiedenen Portionen je 2 Stdn. auf 600, 800 und 900° erhitzt. Der Wärmeinhalt nahm im Gegensatz zu einer älteren Arbeit von Joannis in der genannten Reihenfolge nur noch um rd. 0.1 kcal pro Mol ab.

Als Lösungsmittel dieser höher erhitzten Kupferoxyde bewährte sich eine konzentrierte Lösung von Ammoniumjodid in 2.5-n. Salzsäure.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung wertvoller Apparate.

Den 20. Januar 1939.

⁶⁾ Nach den Röntgenogrammen geschätzt; vergl. R.Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, l. c.

⁷⁾ Analog zur Methodik der Lösungswärmenbestimmung selber (vergl. oben).