

263. Robert Fricke und Hermann Keefer: Über die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen ein und derselben Krystallart, III. Mitteil.: ZnO und α -Fe₂O₃*).

[Aus d. Laborat. für Anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 18. Juli 1939.)

Um bei unseren Versuchen über die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen derselben Krystallart nach der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Adsorptionsmethode übersichtlichere Verhältnisse zu haben, wurde erstrebt, als Adsorbendum ein einfaches, einwertiges Salz zu verwenden. Um stärkere Unterschiede in der Adsorption des Kations bzw. Anions zu erhalten, war es wieder erforderlich, ein hydrolysierendes Salz zu nehmen. Wir wählten diesmal Kaliumacetat.

Die Präparate.

Untersucht wurden verschieden aktive Formen von ZnO und α -Fe₂O₃.

Das verwandte aktive ZnO stellten wir auf nassem Wege bei 50° her¹⁾. Die erhaltene Fällung wurde nach dem Dekantieren, Abfiltrieren und Auswaschen in der Kälte zuerst eine Nacht im Exsiccator und anschließend 4—5 Stdn. im CO₂-freien, trocknen Luftstrom bei 60° getrocknet. Auch alle anderen Operationen geschahen unter CO₂-freier Luft und mit CO₂-freiem Wasser. Das erhaltene Präparat ZnO (60) hatte einen Glühverlust von 3.1% und einen CO₂-Gehalt von 0.05%.

Ein Teil des Präparates wurde unter trockenem, CO₂-freiem Stickstoff 1 Stde. auf 600° erhitzt: ZnO (600).

Die α -Fe₂O₃-Präparate wurden aus Goethit (α -FeOOH) gewonnen. Das Ausgangsmaterial für die Präparate G 240 und G 600 wurde nach O. Glemser²⁾ durch Einleiten von Wasserdampf in vorher 3—4 Stdn. bei Zimmertemperatur gelagerten alkalihaltigen FeIII-hydroxyd-Schlamm hergestellt. Doch wurde das Eisenhydroxyd diesmal nicht mit 2-n. Kalilauge, sondern mit 2-n. Natronlauge angesetzt und das Einleiten des Wasserdampfes schon direkt nach Erreichung der gelben Farbe des Goethits, nämlich nach 1 Stde., unterbrochen. Nach gründlichem Dekantieren und Auswaschen Trocknung bei 60° und feinstes Zerreiben in der Achatreibschale. Glühverlust: 13.8%.

Oxyd G 240 gewannen wir aus diesem Goethit durch 3-stdg. Entwässern im Vak. bei 240° neben kaltem P₂O₅. Restlicher Glühverlust: 2.6%.

Oxyd G 600 wurde durch 2-stdg. Erhitzen des Ausgangshydroxydes auf 600° erhalten. Restlicher Glühverlust: 0.27%.

Für die Darstellung eines weiteren Oxydes GII 600 erhitzen wir ein nach J. Böhm im Autoklaven hergestelltes α -FeOOH³⁾ 1 Stde. auf 600°. Restlicher Glühverlust: 0.29%.

*) Zugleich XL. Mitteil. v. R. Fricke u. Mitarbb. über aktive Stoffe. XXXIX. Mitteil. voranstehend.

¹⁾ W. Feitknecht, Helv. chim. Acta **13**, 314 [1930]; R. Fricke u. K. Meyring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 366 [1937].

²⁾ O. Glemser, B. **70**, 2117 [1937].

³⁾ I. c. sowie R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934].

Als Adsorptionslösungen dienten $n_{/2}$ -, $n_{/4}$ - und $n_{/8}$ -Lösungen von Kaliumacetat (reinst. Merck). Der Kaliumgehalt der $n_{/2}$ -Lösung wurde nach der in der voraufgehenden Mitteilung geschilderten Methode mit Dipikrylamin bestimmt. Er betrug für 2 ccm Lösung 39.10 mg. Die $n_{/4}$ - und die $n_{/8}$ -Lösung wurden aus der $n_{/2}$ -Lösung durch Verdünnen hergestellt. Herstellung und Verdünnung der Lösungen mit Leitfähigkeitswasser.

Für die Adsorptionsversuche wurden je 4 g Oxyd mit 25 ccm Lösung in Steilbrustfläschchen aus Jenaer Geräteglas 14 Stdn. geschüttelt. Nach dem Abzentrifugieren des Bodenkörpers im gleichen Gefäß wurde die überstehende Lösung in ein Fläschchen aus Jenaer Geräteglas abgehebert.

Zur Analyse der Gleichgewichtslösungen wurde das Kalium mit Dipikrylamin bestimmt (vergl. die vorhergehende Mitteilung).

Die Bestimmung der adsorbierten Essigsäure war deshalb einfach, weil stets mehr Essigsäure als Kalium adsorbiert wurde. Diese Differenz wurde durch Titration mit $n_{/50}$ -Essigsäure aus einer Mikrobürette unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator festgelegt.

Für diese Titrations war Fernhaltung der Luftkohensäure sehr wesentlich. Aus diesem Grunde geschah die oben bei den Adsorptionslösungen schon erwähnte Verwendung von Leitfähigkeitswasser. Aus diesem Grunde wurden aber auch alle Titrations direkt nach dem Abhebern der Gleichgewichtslösungen vorgenommen.

Die adsorbierte Kaliummenge plus der bei der Titration verbrauchten Menge Essigsäure entsprach der adsorbierten Menge Essigsäure.

Die Ergebnisse.

Die mit den Zinkoxyden erhaltenen Resultate finden sich in Tafel 1.

Tafel 1.

Präparat	Konzentration der Adsorptionslösung	Aus 2 ccm Lösung adsorbierte Menge in Mol $\times 10^{-5}$		Adsorbiertes K/CH ₃ CO ₂ H	Mittel	pH nach Adsorption
		K	CH ₃ CO ₂ H			
ZnO (60)	0.5-n.	<0.5	<0.836	<0.60	<0.60	11.2
		<0.5	<0.820	<0.61		
ZnO (600)	0.5-n.	0.89 ₂	0.99 ₅	0.9	0.9	10.7
		0.91 ₉	1.02 ₅	0.9		
	0.25-n.	0.25 ₆	0.31 ₆	0.8 ₁	0.8	10.3

Man erkennt aus der Tafel, daß das energiereichere Präparat ZnO (60) im Verhältnis zu seinen basischen Funktionen (Adsorption von Säure) deutlich geringer saure Funktionen (Adsorption von K) besaß, als das höher geglühte energieärmere Präparat ZnO (600).

Der Unterschied im Wärmehalt ist hier im wesentlichen in unregelmäßigen Gitterstörungen des energiereicheren Präparates zu suchen⁴⁾.

Auffallend ist, daß das auf 600° erhitzte ZnO sogar noch besser adsorbiert, als das bei 50° gewonnene und bei nur 60° getrocknete. Diese Beobachtung

ist eine weitere Stütze des früher erhobenen Befundes nicht sehr verschiedener Teilchengrößen der beiden Präparate⁴⁾.

Adsorptionsversuche mit Zinkhydroxyden wurden leider nicht gemacht

Die an den α -Fe₂O₃-Präparaten gewonnenen Ergebnisse finden sich in Tafel 2.

Tafel 2.

Präparat	Konzentration der Adsorptionslösung	Aus 2 ccm Lösung adsorbierte Menge in Mol $\times 10^6$		Adsorbiertes K/CH ₃ CO ₂ H	Mittel	pH nach Adsorption
		K	CH ₃ CO ₂ H			
G 240	0.5-n.	3.2	3.36	0.95	0.95	10.9
	0.25-n.	2.74	2.82	0.97	0.97	10.9
	0.125-n.	2.20	2.25	0.98	0.98	10.4
		2.25	2.28	0.98 ₅		
G 600	0.5-n.	3.2	3.50	0.91	0.91	11.2
		3.01	3.31	0.91		
	0.25-n.	3.27	3.50	0.93 ₅	0.93	11.1
		3.70	3.95	0.93 ₅		
	0.125-n.	2.69	2.90	0.92 ₅	0.92	11.6
2.55		2.78	0.91 ₇			
G II 600	0.5-n.	0.46	1.10	0.41	0.32	11.6
		0.25 ₅ ^{b)}	1.10	0.23		

Man ersieht aus Tafel 2, daß in Übereinstimmung mit unseren früheren Befunden am α -Fe₂O₃⁶⁾ der Quotient der Adsorption des basischen zur Adsorption des sauren Bestandteiles des Adsorbendums beim Übergang vom energiereichen G 240 zu den energieärmeren anderen beiden Oxyden⁷⁾ absinkt.

Es fällt aber sofort auf, daß dieses Absinken bei G 600 ganz erheblich geringer ist als bei G II 600. Die Erklärung dafür gaben die Röntgenogramme: G 600 lieferte ein Diagramm mit noch fast demselben starken Intensitätsabfall nach höheren Ablenkungswinkeln hin⁷⁾ und praktisch denselben Interferenzbreiten wie G 240, während G II 600 nahezu das normale Diagramm des gut durchgebildeten (energiearmen) α -Fe₂O₃-Gitters mit deutlich weniger verbreiterten Interferenzen ergab. Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden Präparate beim Erhitzen auf 600° kann nach unseren sonstigen Erfahrungen nur in den verschiedenen Ausgangsmaterialien gesucht werden.

Da G 600 und G II 600 außerdem praktisch denselben Wassergehalt hatten (vergl. oben), ist erwiesen, daß der starke Unterschied in den Adsorptionsquotienten dieser beiden Präparate tatsächlich auf den verschiedenen

⁴⁾ R. Fricke u. K. Meyring, l. c.

⁵⁾ Diese Zahl liegt schon unter der Fehlergrenze der Einzelbestimmung.

⁶⁾ R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, B. 71, 1738 [1938].

⁷⁾ R. Fricke u. P. Ackermann, l. c.

Zustand der Krystallgitter zurückzuführen ist, der bei diesen α - Fe_2O_3 -Präparaten im wesentlichen auf unregelmäßige Gitterstörungen und erst in zweiter Linie auf größere Oberflächenentwicklung der energiereichen Präparate zurückzuführen ist⁷⁾.

Man ersieht weiter aus Tafel 2, daß G 600 noch etwas größere Mengen, G II 600 dagegen erheblich kleinere Mengen adsorbiert als G 240. Auch dieser Befund bestätigt den röntgenographischen.

Die in Tafel 2 ganz rechts stehenden p_{II} -Werte sind aus der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösungen unter Zuhilfenahme der Bjerrumschen Kubikwurzel-Regel⁸⁾ berechnet.

Zusammenstellung der bisherigen Beobachtungen.

Vergleicht man die Resultate dieser Arbeit mit denen der voranstehenden und der früheren⁶⁾ Arbeit, so ergibt sich, daß das Verhältnis der Adsorption von Alkali zur Adsorption von Säure durch die aktiven Oxyde mit fallendem Wärmeinhalte bei γ - Al_2O_3 aus Böhmit und bei ZnO zunahm, bei α - Fe_2O_3 aus Goethit dagegen abnahm. Die Änderung der chemischen Eigenschaften mit dem Wärmeinhalte ist also durchaus individuell und scheint sich nicht ohne weiteres auf Grund der die Erhöhungen des Wärmeinhaltes bedingenden Ursachen voraussagen zu lassen. Denn diese Ursachen bestehen, wie unsere früheren diesbezügl. Untersuchungen zeigten, beim γ - Al_2O_3 vornehmlich in geringen Teilchengrößen, beim ZnO dagegen vornehmlich in unregelmäßigen Gitterstörungen, beim α - Fe_2O_3 aus Goethit in beidem unter starker Betonung der unregelmäßigen Gitterstörungen.

Auf das Problem der Verschiebung des Verhältnisses der sauren zu den basischen Eigenschaften bei den Oberflächenmolekülen ein und desselben Gitters gedenken wir theoretisch an anderer Stelle einzugehen.

Zusammenfassung.

Durch Messung des Verhältnisses der aus Kaliumacetatlösungen adsorbierten Mengen Kalium und Essigsäure wurde festgestellt, daß das Verhältnis der Stärke der sauren zu derjenigen der basischen Eigenschaften bei aktivem ZnO mit fallendem Wärmeinhalte zunahm, während der Gang dieses Verhältnisses bei aus Goethit dargestelltem aktivem α - Fe_2O_3 umgekehrt lag. Bei dem ZnO waren die Erhöhungen des Wärmeinhaltes vornehmlich auf unregelmäßige Gitterstörungen zurückzuführen, bei dem α - Fe_2O_3 spielten auch Unterschiede der Teilchengröße (Oberfläche) mit hinein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung wertvoller apparativer Hilfsmittel.

⁸⁾ N. Bjerrum, Ztschr. Elektrochem. **24**, 321 [1918]; L. Ebert, Ztschr. Elektrochem. **30**, 65 [1924].