

131. Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden

10. Mitteilung [1]

Löslichkeitsprodukte von Zinkoxid, Kupferhydroxid und Kupferoxid in Abhängigkeit von Teilchengrösse und molarer Oberfläche. Ein Beitrag zur Thermodynamik von Grenzflächen fest-flüssig

von P. Schindler, H. Althaus, F. Hofer und W. Minder

(24. IV. 65)

Einleitung

Der Einfluss der Teilchengrösse auf die Löslichkeit fester Stoffe wurde schon recht früh erkannt [2] [3]. Eine erste mathematische Formulierung erfolgte durch OSTWALD [4] und FREUNDLICH [5], nachdem das analoge Problem der Abhängigkeit des Dampfdruckes einer Flüssigkeit von deren Tropfengrösse von THOMSON [6] und HELMHOLTZ [7] behandelt worden war. Die OSTWALD-FREUNDLICH'sche Gleichung gilt nur für kugelförmige, isotrope Kristalle. Gleichungen allgemeiner Gültigkeit wurden von MOILLIET & COLLIE [8], VAN ZEGGEREN & BENSON [9] und ENÜSTÜN & TURKEVICH [10] abgeleitet. Demnach gilt für die Löslichkeit einer monodispersen Population gleichförmiger Kristalle der «Teilchengrösse» D die Beziehung

$$\log Ks_{0(D)} = \log Ks_{0(D \rightarrow \infty)} + \frac{0,2895 \cdot M \cdot \alpha \cdot \bar{\gamma}}{R \cdot T \cdot \rho} \cdot D^{-1}, \quad (1)$$

wo Ks_0 = Löslichkeitsprodukt,

M = Formelgewicht,

ρ = Dichte,

R, T = Gaskonstante, abs. Temperatur,

$\bar{\gamma}$ = mittlere «Grenzflächenspannung» der verschiedenen Flächen des anisotropen Kristalles,

D = beliebig wählbare charakteristische Dimension des Kristalles.

α ist ein geometrischer Faktor, dessen Bedeutung wie folgt aus Gl. (3) ersichtlich wird. Volumen v und Oberfläche s eines Kristalles lassen sich durch die zwei Gleichungen

$$v = l \cdot D^3 \quad \text{und} \quad s = k \cdot D^2 \quad (2)$$

definieren. Dabei sind k und l geometrische Konstanten, die nur von der Form, nicht aber von der Grösse des Kristalles abhängig sind. Dasselbe gilt für den Quotienten

$$\alpha = k/l. \quad (3)$$

Die molare Oberfläche S der monodispersen Population berechnet sich nach

$$S = \alpha \cdot M/D \cdot \rho. \quad (4)$$

Aus (1) und (4) folgt

$$\log Ks_{0(S)} = \log Ks_{0(S=0)} + \frac{0,2895 \cdot \bar{\gamma}}{R \cdot T} \cdot S. \quad (5)$$

Die Löslichkeit von Hydroxiden $\text{Me}(\text{OH})_z$ wird oft durch die Grösse

$$*Ks_0 = Ks_0 \cdot K\omega^{-z} \quad (6)$$

charakterisiert ($K\omega =$ Ionenprodukt des Wassers). Es gelten dann analog

$$\log *Ks_{0(D)} = \log *Ks_{0(D=\infty)} + \frac{0,2895 \cdot M \cdot \alpha \cdot \bar{v}}{R \cdot T \cdot \rho} \cdot D^{-1}, \quad (7)$$

$$\log *Ks_{0(S)} = \log *Ks_{0(S=0)} + \frac{0,2895 \cdot \bar{v}}{R \cdot T} \cdot S. \quad (8)$$

Die Beziehungen (1) (7) und (5) (8) schaffen die Möglichkeit, aus Löslichkeitsmessungen die «Grenzflächenspannung» eines Festkörpers – genauer: die Freie Enthalpie einer Grenzfläche fest-flüssig – zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Versuche mit Zinkoxiden, Kupferhydroxiden und Kupferoxiden. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf einige thermodynamische und kinetische Konsequenzen diskutiert. Ferner wird geprüft, inwiefern sich Freie Enthalpien von Grenzflächen fest-flüssig direkt aus der Löslichkeitskonstante und den Radien der im Festkörper enthaltenen Ionen abschätzen lassen.

Experimentelles

1. *Herstellung der Präparate.* – 1.1. *Zinkoxide.* P.1. Zu einer bestimmten Menge ca. 1M NaOH wurde rasch, unter intensivem Rühren eine äquivalente Menge 0,3M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ gefügt. Die Fällung wurde eine Woche bei 25° unter der Mutterlauge gealtert. P.2. $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ wurde 60 Std. bei 80° im Vakuum über Natronkalk entwässert. Weitere Präparate wurden durch Thermolyse von $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten (Dauer und Temp. in Klammern): P.3. (14 Std., 400°), P.4. (9 Std., 500°), P.5. (8 Std., 600°), P.6. (14 Std., 800°), P.7. (7 Std., 1000°).

1.2. *Kupferhydroxide.* P.1. Relativ grobkristallines $\text{Cu}(\text{OH})_2$ wurde nach OSWALD & JAGGI [11] hergestellt. Feindisperse Präparate wurden nach OSWALD [12] durch topochemische Umsetzung von Kupferhydroxidnitrit $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit NaOH erhalten. Massgebend für Teilchengrösse und molare Oberfläche der resultierenden $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Pseudomorphosen sind Konzentration der Lauge und Einwirkungszeit, die wie folgt variiert wurden: P.2. (2,5M, 150 Min.), P.3. (1,0M, 75 Min.), P.4. (1,0M, 15 Min.), P.5. (0,1M, 60 Min.).

1.3. *Kupferoxide.* P.1. Lösungen von 212 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 500 ml Wasser und 160 g KOH in 400 ml Methanol wurden synchron zu 700 ml siedendem Wasser gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass die Mutterlauge stets einen geringen Laugenüberschuss enthielt. Das erhaltene CuO wurde nach Auswaschen bei 80° über P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Zur Herstellung der übrigen Präparate wurden Proben von P.1. je 6 Std. bei folgenden Temperaturen aufbewahrt: P.2. (200°), P.3. (250°), P.4. (300°), P.5. (350°), P.6. (400°), P.7. (600°).

2. *Analyse.* Es wurden jeweils der Glühverlust und komplexometrisch der Zink- resp. Kupfergehalt bestimmt. Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung ergaben sich durch adsorbiertes Wasser, dessen Anteil bei feindispersen Produkten 3–4%, bei grobteiligen Präparaten 0,1–0,2% betrug. Eine streng lineare Abhängigkeit des Wassergehaltes von der molaren Oberfläche konnte nicht nachgewiesen werden. Bei einer Reihe von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Präparaten wurde ferner ein geringer, durch das Herstellungsverfahren bedingter Gehalt an NaOH festgestellt.

3. *Röntgenographische Untersuchung.* Sämtliche Präparate wurden röntgenographisch mit einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF identifiziert.

Bei ZnO -Präparaten wurde ferner die Reflexverbreiterung β mit Hilfe eines PHILIPPS-RÖNTGEN-Diffraktometers mit gekoppeltem Zählrohrgoniometer bestimmt. Aus β lässt sich auf die Grösse der Primärteilchen und auf Gitterstörungen schliessen: ist β ausschliesslich auf die geringe Teilchengrösse zurückzuführen, so gilt [13]:

$$\beta \cdot \cos\theta = K \cdot \lambda \cdot D^{-1}, \quad (9)$$

wo $\lambda =$ Wellenlänge der Röntgenstrahlung,

$\theta =$ Beugungswinkel,

$D =$ mittlere Kristallitdicke («Teilchengrösse»),

$K = 0,9$ [13]

Andererseits gilt für den Fall, dass die Reflexverbreiterung ausschliesslich durch Gitterstörungen bedingt ist

$$\beta \cdot (\operatorname{tg} \theta)^{-1} = \eta, \quad (10)$$

(η = scheinbare Gitterverzerrung)

Unsere Untersuchungen zeigten, dass die Funktion $\beta \cdot \cos \theta$ für alle Reflexe annähernd konstant ist, während die Grösse $\beta \cdot (\operatorname{tg} \theta)^{-1}$ vom Beugungswinkel abhängig ist. Wir schliessen daraus, dass die beobachtete Reflexverbreiterung als Teilchengrösse-Effekt zu werten ist. Namhafte Gitterstörungen sind bei den ZnO-Präparaten nicht nachzuweisen. Die nach Gl. (9) berechneten D -Werte sind in Tab. 1 aufgeführt. Analoge Untersuchungen an $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - und CuO -Präparaten sind noch nicht abgeschlossen.

Tabelle 1. Löslichkeitskonstanten von Zinkoxiden (25° , $J = 0,2\text{M} (\text{Na})\text{ClO}_4$)
(Mittelwerte aus je 6–8 Bestimmungen)

Nr.	$S(\text{m}^2)$	$D \cdot 10^{-3} (\text{Å})$	$\log *K_{s_0}^1)$
1	1290	0,34 ₈	11,56 ± 0,02
2	1490	0,63 ₁	11,54 ± 0,02
3	1960	0,30 ₆	11,55 ± 0,02
4	540	1,08	11,47 ± 0,02
5	870	0,54 ₇	11,45 ± 0,02
6	280	1,9 ₂	11,42 ± 0,02
7	40	6,8 ₇	11,39 ± 0,02

4. Die elektronenmikroskopische Charakterisierung der ZnO- und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Präparate erfolgte im Rahmen gesonderter Untersuchungen [12] [14]. Aus Aufnahmen, die uns von Herrn Dr. H. R. OSWALD freundlicherweise überlassen wurden, lässt sich entnehmen, dass die Präparate annähernd monodispers und gleichförmig sind. ZnO bildet gleichachsige, annähernd kugelförmige Teilchen (Fig. 1 und 2) während $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus langen Nadeln besteht (Fig. 3), wobei die Nadelachse der a -Achse entspricht. Eine gründliche elektronenoptische Untersuchung der CuO -Präparate ist noch ausstehend.



Fig. 1 Zinkoxid P.3

5. Die molare Oberfläche wurde mit einer von BUSER & GRAF [15] beschriebenen Apparatur bestimmt. Die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgenommenen Adsorptionsisothermen wurden nach B. E. T. [16] ausgewertet. Die pro N_2 bedeckte Fläche wurde zu $15,8 \text{ Å}^2$ eingesetzt.

¹⁾ Als Mass für die Reproduzierbarkeit ist durchwegs die beobachtete Maximalabweichung vom Mittelwert angegeben.

6. *Löslichkeitsbestimmungen.* Die Löslichkeitskonstanten $*Ks_0$ wurden bei $25,0 \pm 0,5^\circ$ in Lösungen der konstanten Ionenstärke $0,2M$ $(Na)ClO_4$ bestimmt. Für Einzelheiten vgl. [1]. Zur Berechnung von Ks_0 nach Gl. (6) wurde $\log Kw = -13,70 \pm 0,02$ eingesetzt [1]. Die Berechnung der thermodynamischen Konstanten TKs von ZnO erfolgte wie früher beschrieben [1]. TKs_0 und $T*Ks_0$ von $Cu(OH)_2$ und CuO wurden durch rechnerische Extrapolation nach DAVIES [17] erhalten. Die dadurch entstehende zusätzliche Unsicherheit der $\log TKs$ -Werte wurde zu $\pm 0,03$ berücksichtigt [1].

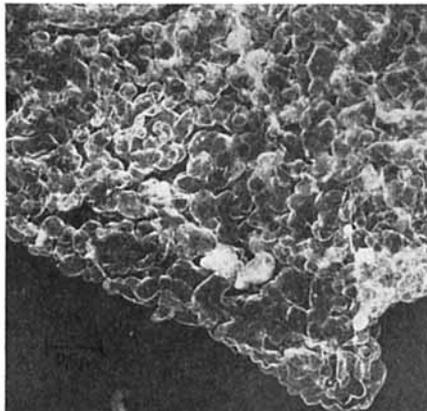


Fig. 2 Zinkoxid P.6

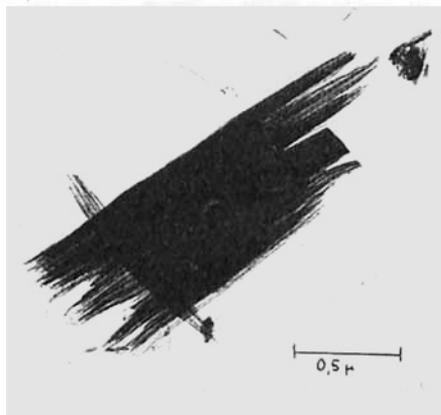


Fig. 3 Kupferhydroxid P.5

Ergebnisse.

1. *Zinkoxide.* Die graphische Darstellung (Fig. 4 und 5) zeigt deutlich, dass $\log *Ks_0$ von S und von D^{-1} abhängig ist. Unter Voraussetzung einer linearen Regression ergibt sich (mit einer Sicherheitsschwelle von 90%):

$$\left. \begin{aligned} \log *Ks_0 &= 11,40 (\pm 0,04) + 9,0 (\pm 3,5) \cdot 10^{-5} \cdot S \\ \log Ks_0 &= -16,00 (\pm 0,04) + 9,0 (\pm 3,5) \cdot 10^{-5} \cdot S \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

(Korrelationskoeffizient 0,91)

$$\left. \begin{aligned} \log *K_{s_0} &= 11,40 (\pm 0,05) + 50 (\pm 26) \cdot D^{-1} \\ \log K_{s_0} &= -16,00 (\pm 0,05) + 50 (\pm 26) \cdot D^{-1} \end{aligned} \right\} (12)$$

(Korrelationskoeffizient 0,86)

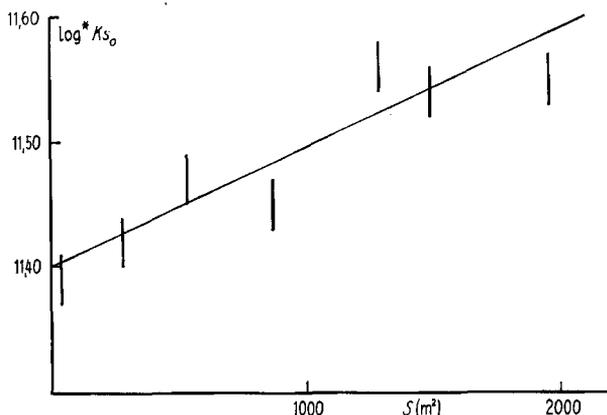


Fig. 4. Löslichkeitskonstante von ZnO in Abhängigkeit von der molaren Oberfläche S
Die eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (11)

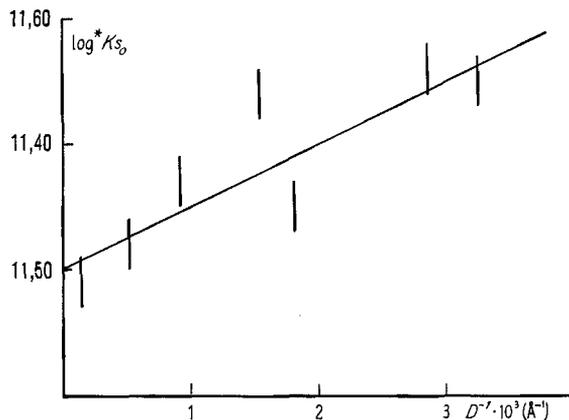


Fig. 5. Löslichkeitskonstante von ZnO in Abhängigkeit von der Teilchengröße D
Die eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (12)

Aus (11) und (8) ergibt sich für die mittlere Freie Enthalpie der Grenzfläche $\text{ZnO}_{(S)} - 0,2\text{M} (\text{Na})\text{ClO}_4$ bei 25° ein Wert von

$$\bar{\gamma} = 770 \pm 300 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Eine Berechnung von $\bar{\gamma}$ aus (12) und (7) wird beeinträchtigt durch die Schwierigkeiten in der Zuordnung von D und einer realistischen Abschätzung von α . Mit $\alpha = 6$ ($D = \text{Kugeldurchmesser}$) erhält man $\bar{\gamma} = 480 \pm 250 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Wir erachten diesen Wert als wenig signifikant. Zunächst ist die Korrelation zwischen $\log *K_{s_0}$ und D schlechter als die Beziehung zwischen $\log *K_{s_0}$ und S . Ferner ist zu bedenken, dass sich röntgenographisch ermittelte D -Werte auf Primärteilchen beziehen. Solche

Primärteilchen sind häufig aggregiert, so dass die dem Lösungsmittel zugängliche Oberfläche kleiner ist als der sich aus D und α ergebende Wert. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von FEITKNECHT [18], wonach bei der Beurteilung der Reaktivität pulverförmiger Festkörper die nach B.E.T. ermittelte spezifische Oberfläche bedeutsamer ist als die röntgenographisch bestimmte Teilchengröße.

Aus (11) und (12) ergeben sich die Löslichkeitskonstanten eines idealen Zinkoxids ($S = 0, D = \infty$) zu

$$\begin{aligned} \log {}^*Ks_0 &= 11,40 \pm 0,04, & \log Ks_0 &= -16,00 \pm 0,04 \quad (25^\circ, J = 0,2 \text{ M (Na)ClO}_4) \\ \log {}^T Ks_0 &= 11,18 \pm 0,04, & \log {}^T Ks_0 &= -16,82 \pm 0,04 \quad (25^\circ) \end{aligned}$$

Die Werte sind in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund an hochgeglühtem ZnO [1].

2. *Kupferhydroxide*. Unter Voraussetzung einer linearen Regression (Fig. 6) ergibt sich (mit Sicherheitsschwelle 90%):

$$\left. \begin{aligned} \log {}^*Ks_0 &= 8,92 (\pm 0,04) + 4,8 (\pm 1,5) \cdot 10^{-5} \cdot S \\ \log Ks &= -18,48 (\pm 0,04) + 4,8 (\pm 1,5) \cdot 10^{-5} \cdot S \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

(Korrelationskoeffizient 0,97₅)

Tabelle 2. Löslichkeitskonstanten von Kupferhydroxiden (25°, $J = 0,2 \text{ M (Na)ClO}_4$)
(Mittelwerte aus 4–8 Bestimmungen)

Nr.	$S \text{ (m}^2\text{)}$	$\log {}^*Ks_0$
1	250	$8,91_2 \pm 0,06$
2	1340	$9,00_9 \pm 0,02$
3	1910	$9,00_8 \pm 0,02$
4	2940	$9,06_4 \pm 0,01_5$
5	4570	$9,12_9 \pm 0,02$

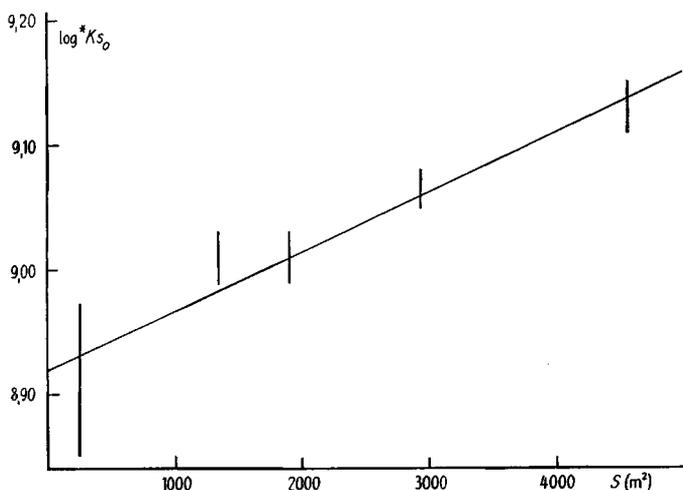


Fig. 6. Löslichkeitskonstante von Cu(OH)_2 in Abhängigkeit von der molaren Oberfläche S
Die eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (13)

Aus (13) und (8) errechnet sich für die Freie Enthalpie der Grenzfläche $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ – $0,2\text{M}$ $(\text{Na})\text{ClO}_4$ bei 25° ein Mittelwert von

$$\bar{\gamma} = 410 \pm 130 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2},$$

Die Löslichkeitskonstanten eines idealen Kupferhydroxids ergeben sich zu

$$\begin{aligned} \log {}^*K_{s_0} &= 8,92 \pm 0,04, & \log K_{s_0} &= -18,48 \pm 0,04 \quad (25^\circ, J = 0,2\text{M} (\text{Na})\text{ClO}_4) \\ \log {}^T K_{s_0} &= 8,68 \pm 0,05, & \log {}^T K_{s_0} &= -19,32 \pm 0,05 \quad (25^\circ) \end{aligned}$$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ scheint demnach schwererlöslich zu sein, als bislang angenommen ($\log {}^T K_{s_0} = -18,8$ [19]).

Aus $\log {}^T K_{s_0}$ und den Freien Enthalpien von $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ [20] und $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ [21] ergibt sich die Freie Bildungsenthalpie von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu

$$\Delta G_{298,2}^0 = -85,93 \pm 0,1 \text{ kcal}.$$

3. *Kupferoxide.* Bei linearer Regression mit Sicherheitsschwelle 90% ergeben sich die Beziehungen (Fig. 7):

$$\left. \begin{aligned} \log {}^*K_{s_0} &= 7,89 (\pm 0,05) + 8,0 (\pm 1,7) \cdot 10^{-5} \cdot S \\ \log K_{s_0} &= -19,51 (\pm 0,05) + 8,0 (\pm 1,7) \cdot 10^{-5} \cdot S \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

(Korrelationskoeffizient 0,976)

Daraus folgt für die Grenzfläche $\text{CuO}_{(s)}$ – $0,2\text{M}$ $(\text{Na})\text{ClO}_4$ bei 25°

$$\bar{\gamma} = 690 \pm 150 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$$

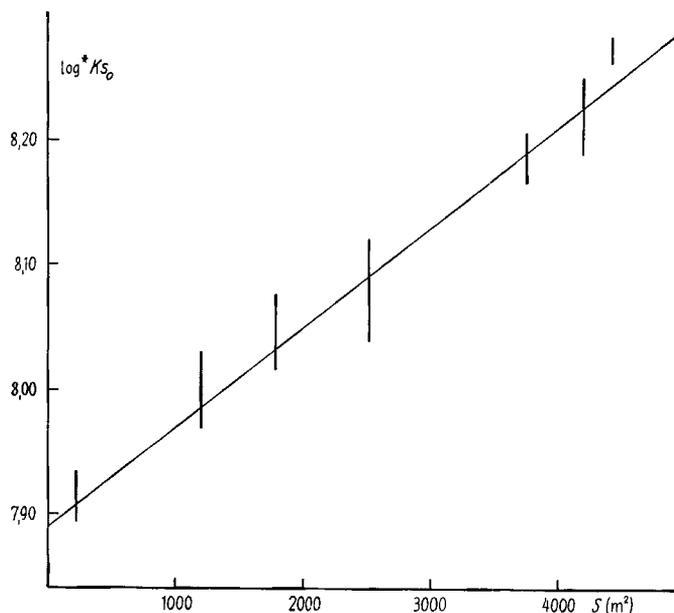


Fig. 7. Löslichkeitskonstante von CuO in Abhängigkeit von der molaren Oberfläche S . Die eingezeichnete Gerade entspricht Gl. (14)

Tabelle 3. Löslichkeitskonstanten von Kupferoxiden (25°, J = 0,2M (Na)ClO₄)
(Mittelwerte aus 2–4 Bestimmungen)

Nr.	S (m ²)	log *Ks ₀ ¹
1	4340	8,27 ₂ ± 0,01
2	4210	8,22 ₀ ± 0,03
3	3760	8,18 ₆ ± 0,02
4	2530	8,08 ₀ ± 0,04
5	1790	8,04 ₇ ± 0,03
6	1210	7,97 ₉ ± 0,03
7	230	7,91 ₅ ± 0,02

Die Löslichkeitskonstanten eines idealen Kupferoxids berechnen sich zu

$$\log *Ks_0 = 7,89 \pm 0,05, \quad \log Ks_0 = -19,51 \pm 0,05 \text{ (25°, J = 0,2M (Na)ClO}_4\text{)}$$

$$\log {}^TKs_0 = 7,65 \pm 0,06, \quad \log {}^TKs_0 = -20,35 \pm 0,06 \text{ (25°)}$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem von FEITKNECHT & SCHINDLER [19] empfohlenen Wert von log^TKs₀ = -20,5.

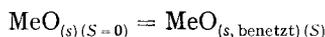
Schliesslich resultiert für die Freie Bildungsenthalpie von CuO ein Wert von

$$\Delta G_{298,2}^0 = -30,65 \pm 0,1 \text{ kcal,}$$

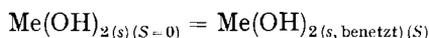
der mit den Angaben von LATIMER [21] (-30,4 kcal) nahezu übereinstimmt.

Diskussion.

1. Zur Thermodynamik aktiver Stoffe. Aus Gl. (5) folgt, dass der Übergang



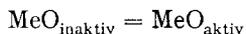
resp.



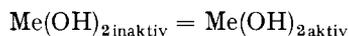
mit einer Änderung der Freien Enthalpie von

$$\Delta G_{15} = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log \frac{Ks_0(s)}{Ks_0(s=0)} = \frac{2}{3} \cdot \bar{\gamma} \cdot S \quad (15)$$

verknüpft ist. Vor längerer Zeit haben FRICKE, HÜTTIG, FEITKNECHT u. a. [22] gezeigt, dass feste Stoffe oft in aktiven Formen (d. h. feindispers, evtl. mit fehlgeordnetem Gitter) auftreten, die energiereicher sind, als die inaktive Form, die im Idealfall einem perfekt geordneten Einkristall der molaren Oberfläche S = 0 entspricht. Nach TORRAR [23] verwendet man die Symbole H* = Exzessenthalpie, G* = Freie Exzessenthalpie und S* = Exzessentropie, welche in unserem Fall die Änderungen von H, G und S beim Übergang



resp.



darstellen. Zwischen G* und ΔG₁₅ besteht die Beziehung

$$G^* = \Delta G_{15} - G_i.$$

(G_i = Freie Enthalpie der Benetzung)

Mangels experimenteller Informationen muss man sich bei Systemen $\text{MeO}_{(s)} - \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ und $\text{Me}(\text{OH})_{2(s)} - \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ mit dem Ansatz $G_i \leq 0$ begnügen. Daraus folgt

$$G^* \geq \Delta G_{15}.$$

Aus unseren Versuchen (Tab. 1, 2, 3) ergeben sich die Werte

$$\text{ZnO: } G^* \geq 0,23 \text{ kcal}$$

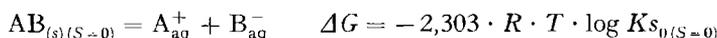
$$\text{Cu}(\text{OH})_2: G^* \geq 0,30 \text{ kcal}$$

$$\text{CuO: } G^* \geq 0,49 \text{ kcal}$$

2. Die Berechnung der mittleren Freien Enthalpie von Grenzflächen fest-flüssig aus der Löslichkeitskonstante und den Radien der im Festkörper vorhandenen Ionen. Unsere Versuche haben gezeigt, dass Gl. (5) und (15) genügen, um die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Löslichkeitskonstante von der molaren Oberfläche wiederzugeben. Die resultierenden $\bar{\gamma}$ -Werte haben primär die Bedeutung empirischer Faktoren. Ihre thermodynamische Signifikanz wird beeinträchtigt durch die Tatsache, dass die nach B.E.T. ermittelten Oberflächen keine Absolutwerte darstellen. Ferner fehlen für Grenzflächen Oxid-Wasser und Hydroxid-Wasser bis jetzt zuverlässige Vergleichszahlen. Man kann indes versuchen, $\bar{\gamma}$ -Werte rechnerisch zu ermitteln. Die Rechnung setzt voraus a), dass Gl. (15) für beliebige Werte von S gilt und b), dass $\bar{\gamma}$ unabhängig von S ist; sie gründet sich auf folgendes Gedankenexperiment: 1 Mol eines grobkristallinen Festkörpers, bestehend aus den Ionen A^+ und B^- , werde unter Lösung reversibel zerkleinert. Dadurch wächst die Grenzfläche fest-flüssig, das System wird energiereicher. Die Zerkleinerung führt letztendlich zu den Ionen A_{aq}^+ und B_{aq}^- , die Grenzfläche S erreicht einen Wert von

$$S = 4 \cdot \pi \cdot N_L (r_{A^+}^2 + r_{B^-}^2)$$

Der Zuwachs an Freier Enthalpie entspricht der Freien Enthalpie der Reaktion



Aus (15) folgt dann

$$-2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log K_{S_0(S=0)} = \frac{2}{3} \cdot \bar{\gamma} \cdot 4 \cdot \pi \cdot N_L (r_{A^+}^2 + r_{B^-}^2)$$

oder

$$\bar{\gamma} = -1,131 \cdot 10^{-14} \cdot \log K_{S_0(S=0)} \cdot (r_{A^+}^2 + r_{B^-}^2)^{-1} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}. \quad (16)$$

Die mit Gl. (16) und den Ionenradien [24] $\text{O}^{2-} = 1,4 \text{ \AA}$, $\text{OH}^- = 1,53 \text{ \AA}$, $\text{SO}_4^{2-} = 2,8 \text{ \AA}$, $\text{Zn}^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$, $\text{Cu}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$, $\text{Sr}^{2+} = 1,32 \text{ \AA}$ berechneten Werte sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tabellc 4. Mittlere Freie Enthalpien von Grenzflächen fest-flüssig (erg · cm⁻², 25°)

Grenzfläche	(beob.)	(ber.)
$\text{ZnO}_{(s)} - 0,2\text{M} (\text{Na})\text{ClO}_4$	770 ± 300	720
$\text{CuO}_{(s)} - 0,2\text{M} (\text{Na})\text{ClO}_4$	690 ± 150	890
$\text{Cu}(\text{OH})_2(s) - 0,2\text{M} (\text{Na})\text{ClO}_4$	410 ± 130	400
$\text{SrSO}_4(s) - \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	84 ± 7 [10] ^{a)}	77

^{a)} mit $\log K_{S_0} = -6.55$ [25]

Man darf die relativ gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment nicht überschätzen: sie mag zum guten Teil auf Fehlerkompensation beruhen. Indessen scheint uns ein gewisser Zusammenhang zwischen Löslichkeitskonstante und Freier Enthalpie der Grenzfläche fest-flüssig nachgewiesen. Gl. (16) mag dazu dienen, $\bar{\gamma}$ -Werte abzuschätzen, wenn keine experimentellen Daten vorliegen. Sie ist in dieser Form natürlich nur anwendbar für Lösungen, in denen die Zerkleinerung im Grenzfall tatsächlich zu den freien hydratisierten Ionen führt. Zur Abschätzung von $\bar{\gamma}$ -Werten für Grenzflächen $\text{MeO}_{(s)}\text{-NaOH}_{\text{aq}}$ muss beispielsweise bedacht werden, dass die Zerkleinerung zu Hydroxokomplexen $\text{Me}(\text{OH})_n^{(n-2)-}$ führen würde. Gl. (16) erhält dann unter der Annahme: $r_{\text{MeO}}^2 = r_{\text{Me}^{2+}}^2 + r_{\text{O}^{2-}}^2$ die Form

$$\bar{\gamma} = -1,131 \cdot 10^{-14} \cdot \log K_{s_n(S=0)} (r_{\text{Me}^{2+}}^2 + r_{\text{O}^{2-}}^2)^{-1} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}, \quad 25^\circ, \quad (16a)$$

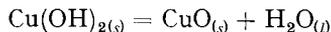
wo
$$K_{s_n} = [\text{Me}(\text{OH})_n^{(n-2)-}] [\text{OH}^-]^{(2-n)}.$$

Da K_{s_n} meist bedeutend grösser ist als K_{s_0} – Hydroxokomplexe sind stabiler als Aquokomplexe – ist zu erwarten, dass $\bar{\gamma}$ -Werte von Grenzflächen $\text{MeO}_{(s)}\text{-H}_2\text{O}_{(l)}$ mit steigendem pH-Wert deutlich abnehmen. So ergibt Gl. (16a)

für $\text{ZnO}_{(s)} - 1\text{M NaOH}$ ($\log K_{s_4} = -1,7$ [19]) einen Wert von $= 77 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$,

für $\text{CuO}_{(s)} - 1\text{M NaOH}$ ($\log K_{s_4} = -4,7$ [19]) einen Wert von $= 200 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3. Zur OSTWALD'schen Stufenregel. Aus (13) und (14) erhält man für die Freie Enthalpie der Reaktion



$$\Delta G = -1,40 - 0,65 \cdot 10^{-4} \cdot S_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + 1,09 \cdot 10^{-4} \cdot S_{\text{CuO}} \quad \text{kcal}, \quad 25^\circ$$

oder mit $S_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = S_{\text{CuO}} = S$

$$\Delta G = -1,40 + 0,44 \cdot 10^{-4} \cdot S \quad \text{kcal}, \quad 25^\circ. \quad (17)$$

Vorausgesetzt, dass (13) und (14) auch ausserhalb des experimentell geprüften Bereichs gültig sind, ergeben sich aus (17) folgende Aussagen über die relative Stabilität der beiden festen Phasen:

a) $S = 0$, $\Delta G = -1,40 \text{ kcal}$: Grobkristallines $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist erwartungsgemäss instabil in bezug auf grobkristallines CuO .

b) $S = 31800 \text{ m}^2$, $\Delta G = 0 \text{ kcal}$: Die beiden festen Phasen sind im thermodynamischen Gleichgewicht.

c) $S > 31800 \text{ m}^2$, $\Delta G > 0$: Man kommt zur überraschenden Feststellung, dass feindisperses $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit der molaren Oberfläche $S > 31800 \text{ m}^2$ (dem entspricht unter Annahme kugelförmiger Teilchen ein Teilchendurchmesser D von 40 Å) stabiler ist als entsprechend feinteiliges CuO . Dies mag nebst anderen Faktoren dazu beitragen, dass beim Fällen von Cu^{II} -Salz-Lösungen primär – entsprechend der OSTWALD'schen Stufenregel – $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ausfällt.

4. Zur Kinetik monotroper Umwandlungen. In Systemen $\text{MeO-H}_2\text{O}$ treten neben der stabilen oft mehrere metastabile feste Phasen auf. Entsteht bei einem Fällungsvorgang primär ein metastabiler Festkörper, so führt die nachfolgende Alterung zu monotropen Umwandlungen, zu denen man zweckmässigerweise nicht nur die reinen

Modifikationsänderungen rechnet, sondern auch Reaktionen, die zu wasserärmeren oder wasserreicheren Produkten führen. In der vorhergehenden Mitteilung [1] wurde die Grösse von ZnO-Kristallen berechnet, die mit gesättigten Lösungen verschiedener Zinkhydroxide (in 0,2M (Na)ClO₄) im Gleichgewicht stehen (Tab. 5). Diese «kritischen Keimgrössen» lassen sich auch für 1M NaOH abschätzen (Tab. 5): mit dem nach (16a) berechneten Wert für die Freie Enthalpie der Grenzfläche ZnO_(s)-1M NaOH erhält man für ZnO (unter Annahme kugeligter Teilchen) folgende Beziehung zwischen Löslichkeitskonstante und Teilchengrösse:

$$\log Ks_4 = -1,7 + 8 \cdot D^{-1}.$$

Man benötigt ferner die log Ks₄-Werte der verschiedenen Zinkhydroxide, die sich aus den Freien Bildungsenthalpien leicht berechnen lassen²⁾.

Tabelle 5. Durchmesser von ZnO-Keimen, die im Gleichgewicht mit gesättigten Lösungen der verschiedenen Zinkhydroxide stehen

Hydroxid:	am. Zn(OH) ₂	δ-Zn(OH) ₂	β ₂ -Zn(OH) ₂	β ₁ -Zn(OH) ₂	γ-Zn(OH) ₂	ε-Zn(OH) ₂	
0,2M (Na)ClO ₄ :	41	79	86	92	95	150	Å
1M NaOH:	6	12	13	14	14	22	Å

Auch bei zurückhaltender Bewertung der so berechneten Zahlen lässt sich vermuten, dass monotrope Umwandlungen Zn(OH)₂ = ZnO + H₂O in alkalischen Lösungen wesentlich rascher ablaufen. Tatsächlich lässt sich ε-Zn(OH)₂, das unter reinem Wasser beliebig lange aufbewahrt werden kann, durch konz. NaOH rasch in ZnO überführen [26]. Was hier am Einzelfall erörtert, lässt sich in zahlreichen Systemen MeO-H₂O beobachten: monotrope Umwandlungen von Oxiden und Hydroxiden verlaufen in alkalischen Lösungen fast durchwegs rascher. So erfolgt die Umwandlung α-Be(OH)₂ = β-Be(OH)₂ nur in alkalischen Lösungen mit merklicher Geschwindigkeit [26], dasselbe gilt für die Reaktionen γ-Al(OH)₃ = α-Al(OH)₃ [27] und am. Fe(OH)₃ = α-FeOOH + H₂O [28]. Es scheint, als ob die katalytische Wirksamkeit der OH⁻-Ionen z. T. in der Herabsetzung der γ-Werte begründet sei.

Viele der in den Abschnitten 2, 3 und 4 enthaltenen Folgerungen sind als Vermutungen zu werten. Mehr und bessere Experimente werden nötig sein, bevor diesen Vermutungen der Wert sicherer Aussagen zugebilligt werden kann.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT für wertvolle Diskussionen. Ferner sei Herrn Dr. H. R. OSWALD für zahlreiche Hinweise und für Einsichtnahme in unveröffentlichte Arbeiten bestens gedankt.

Die Arbeit wurde finanziell unterstützt vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt 2905).



$$\begin{aligned} \Delta G &= 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log (Ks_{4(\text{Zn}(\text{OH})_2)} \cdot Ks_4^{-1}(\text{ZnO})) \\ &= \Delta G_{298,2(\text{Zn}(\text{OH})_2)}^0 - \Delta G_{298,2(\text{H}_2\text{O}(l))}^0 - \Delta G_{298,2(\text{ZnO})}^0 \end{aligned}$$

SUMMARY

The effect of particle size and molar surface on the solubilities of ZnO, Cu(OH)₂ and CuO has been determined at 25° in solutions of a constant ionic strength (0,2) consisting primarily of sodium perchlorate. From the experimental data, the following values for the free enthalpy of the solid-liquid interface were calculated:

$$\begin{array}{ll} \text{ZnO} - 0,2\text{M (Na)ClO}_4 : & \bar{\gamma} = 770 \pm 300 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \\ \text{Cu(OH)}_2 - 0,2\text{M (Na)ClO}_4 : & \bar{\gamma} = 410 \pm 130 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \\ \text{CuO} - 0,2\text{M (Na)ClO}_4 : & \bar{\gamma} = 690 \pm 150 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \end{array}$$

Some thermodynamic and kinetic consequences are discussed. Finally, a simple formula is derived which permits a rough estimation of $\bar{\gamma}$ -values from the solubility constants of the solid and the radii of its ions.

Institut für allgemeine, anorganische und
physikalische Chemie der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 9. Mitteilung: P. SCHINDLER, H. ALTHAUS & W. FEITKNECHT, *Helv.* **47**, 982 (1964).
- [2] W. H. WOLLASTON, *Phil. Trans* **103**, 57 (1813).
- [3] P. CURIE, *Bull. Soc. Min.* **8**, 145 (1885).
- [4] W. OSTWALD, *Z. physikal. Chem.* **34**, 495 (1900).
- [5] H. FREUNDLICH, «Colloid and Capillary Chemistry», Methuen 1926, p. 154.
- [6] W. THOMSON, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **7**, Feb. 1870.
- [7] R. HELMHOLTZ, *Wied. Ann.* [3] **27**, 509 (1886).
- [8] J. L. MOILLIET & B. COLLIE, «Surface Activity», Van Nostrand, 1951, p. 139.
- [9] F. VAN ZEGGEREN & G. C. BENSON, *Canad. J. Chemistry* **35**, 1150 (1957).
- [10] B. V. ENÜSTÜN & J. TURKEVICH, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4502 (1960).
- [11] H. R. OSWALD & H. JAGGI, *Chimia* **14**, 22 (1960).
- [12] H. R. OSWALD & B. BRUNNER, *Proc. 5th Internat. Symp. on the Reactivity of Solids*, Elsevier (erscheint später).
- [13] H. P. KLUG & L. E. ALEXANDER, «X-Ray Diffraction Procedures», John Wiley 1959.
- [14] H. R. OSWALD, J. BROCHER & W. FEITKNECHT (unveröffentlicht).
- [15] W. BUSER & P. GRAF, *Helv.* **38**, 830 (1955).
- [16] S. BRUNAUBER, P. H. EMMETT & E. TELLER, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [17] C. W. DAVIES, «Ion Association», Butterworths, London 1960, p. 41.
- [18] W. FEITKNECHT, *J. pure appl. Chemistry* **9**, 423 (1964).
- [19] W. FEITKNECHT & P. SCHINDLER, *J. pure appl. Chemistry* **6**, 130 (1963).
- [20] C. BERECKI, G. BIEDERMANN & L. G. SILLÉN, Copper, Silver and Gold potentials, Preliminary report to Analytical Section IUPAC, July 1953.
- [21] W. M. LATIMER, «Oxidation Potentials», Prentice Hall, 1952.
- [22] Z. B. R. FRICKE & G. F. HÜTTIG, «Hydroxide und Oxydhydrate», Akademische Verlagsanstalt, 1937; W. FEITKNECHT, «Aktive feste Stoffe», Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Schweiz. Lackfabrikanten, Heft 5 (1962).
- [23] K. TORKAR, *Proc. 4th Internat. Symp. on the Reactivity of Solids*, Elsevier 1961.
- [24] A. F. WELLS, «Structural inorganic Chemistry», Oxford 1962.
- [25] F. KOHLRAUSCH, *Z. physikal. Chem.* **64**, 129 (1908).
- [26] R. FRICKE & B. WULLHORST, *Z. anorg. allg. Chem.* **205**, 127 (1932).
- [27] R. FRICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **175**, 249 (1928).
- [28] H. LENGWEILER, W. FEITKNECHT & W. BUSER, *Helv.* **44**, 796 (1961); W. FEITKNECHT & W. MICHAELIS, *Helv.* **45**, 212 (1962).