

## 127. Untersuchungen zur Physisorption und Chemisorption von Wasser auf Zinkoxid-Oberflächen

von G. Mattmann, H. R. Oswald und F. Schweizer<sup>1)</sup>

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(4. IV. 72)

*Summary.* The investigation of different zinc oxide samples by means of thermogravimetry and infrared spectroscopy has shown that the surface of the samples is covered by an approximately monoatomic layer of hydroxide groups. Furthermore, varying amounts of carbonate groups are found which are due to the presence of zinc hydroxide carbonate II  $[\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$ . Below relative water vapour pressures of  $p/p_0 = 0.2$  (25°C), two hydrogen bridges connect one physisorbed water molecule with two chemisorbed surface hydroxide groups. In addition, about the same amount of water is physically adsorbed between vapour pressures of  $p/p_0$  0.2 and 0.8. At still higher relative humidity, a multimolecular layer is built up which reaches a thickness of about 200 water molecules at  $p/p_0 = 1.0$ .

All samples show in the  $\nu$ -OH region of the IR. spectrum a broad absorption with four bands, A, B, C, and D. The position of the bands and the change of their intensities when rising the temperature of the samples up to 600°C indicate that both bands of longer wave lengths, C and D, arise from physically adsorbed water molecules, while the bands A and B are due to hydroxide groups located on the crystallographic faces (0001) and (000 $\bar{1}$ ), respectively.

**1. Einleitung und Problemstellung.** – Zinkoxid kristallisiert hexagonal im Wurtzit-Typ. Bevorzugte Spaltebenen sind (0001) und (10 $\bar{1}$ 0). Als Grundform tritt ein hexagonales Prisma auf, das häufig bevorzugtes Wachstum in Richtung der polaren c-Achse zeigt und sich bei speziellen Herstellungsbedingungen in Form eines Tetraederskelettes verzwilligt. Orientierende IR.-Messungen [1] sowie kombinierte IR.- und TG.-Untersuchungen [2] weisen darauf hin, dass die Oberfläche von verschiedenartig in Form von OH-Gruppen chemisorbiertem Wasser und von physisorbierten H<sub>2</sub>O-Molekeln bedeckt ist. Ausserdem sind auch schwache Carbonatbanden nachweisbar.

Zinkoxid ist ein n-Typ-Photohalbleiter mit überschüssigen Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen: Zn<sub>(1+x)</sub>O. Diese vermögen durch thermische Ionisation ein Elektron ins Leitfähigkeitsband abzugeben. Physisorbierter Sauerstoff nimmt diese Elektronen auf und wird zuerst in Form von O<sub>2</sub><sup>-</sup> und dann als O<sup>-</sup> chemisorbiert [3]. Bei Bestrahlung mit UV.-Licht von 385 nm werden auf der Oberfläche Elektron-Lochpaare erzeugt. Diese reagieren mit dem chemisorbierten O<sub>2</sub><sup>-</sup> und O<sup>-</sup>. Der Sauerstoff wird desorbiert und die Elektronen wandern ab ins Leitfähigkeitsband.

Aus den Untersuchungen von Nobbs [4] geht hervor, dass der auftretende Photostrom stark vom Wasserdampf-Partialdruck abhängt und bei 200 ppm ein Maximum zeigt. Die dabei beobachtete Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führte zu der Annahme, dass physisorbiertes Wasser die erwähnte Photodesorption von Sauerstoff katalysiert.

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, 6 Keble Road, Oxford OX1 3QJ, England.

Die vorliegenden thermogravimetrischen (TG.) und IR.-spektroskopischen Untersuchungen haben zum Ziel, näheren Aufschluss über die Belegung pulverförmiger Zinkoxide mit physisorbiertem und chemisorbiertem Wasser zu erhalten und dessen Desorption zu verfolgen.

Als Untersuchungsobjekte dienten verschiedene, für die Elektrophotographie [5] geeignete Handelspräparate im Anlieferungszustand sowie einige von uns hergestellte Proben (vgl. exp. Teil).

**2. Thermogravimetrische Untersuchungen.** – Zur quantitativen Bestimmung der auf der ZnO-Oberfläche physisorbierten und chemisorbierten Partikeln wurden die in Tab. 1 aufgeführten ZnO-Proben thermogravimetrisch untersucht. Aus instrumentellen Gründen wurde das physisorbierte Wasser bei konstanter Temperatur in Funktion des Druckes bestimmt, während die Menge des chemisorbierten Wassers und anderer Partikeln bei konstantem Druck und steigender Temperatur ermittelt wurde. Bei diesen letzteren Untersuchungen können für alle Proben zwei klar getrennte Stufen unterschieden werden. Die erste um 240–260°C lässt sich auf die Zersetzung von Carbonat zurückführen, das nach IR.-spektroskopischen Ergebnissen in einer dem Zinkhydroxidcarbonat II ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ) entsprechenden Form vorliegt. Diese Formel gibt aber nur eine Idealzusammensetzung wieder, und es treten oft Abweichungen im Sinne eines fortschreitenden Ersatzes von  $CO_3^{2-}$ -Ionen durch OH- und Wasser auf [6]. Die zweite thermische Zersetzungsstufe entspricht der Wasserabspaltung aus OH-Gruppen der ZnO-Oberfläche. Im Gegensatz zur IR.-Spektroskopie erlaubt die Thermogravimetrie nicht, direkt zwischen einzelnen, verschiedenartig an die ZnO-Oberfläche gebundenen OH-Gruppen zu unterscheiden.

**2.1. Chemisorbiertes Wasser.** – Für die Zinkoxidproben 1–8 wurde über die *BET*-Oberfläche die Anzahl der OH-Gruppen pro 100 Å<sup>2</sup> ermittelt. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, unterscheiden sich die einzelnen Proben nicht wesentlich voneinander. Die experimentellen Werte entsprechen im Mittel einer ca. 70proz. Bedeckung der theoretisch mit 12 OH/100 Å<sup>2</sup> voll hydratisierten ZnO-Oberfläche (vgl. 4.2). Einzig bei Probe 8 liegt der ermittelte Wert sogar höher als der theoretische, was jedoch auch mit der beschränkten Genauigkeit der *BET*-Messungen zusammenhängen könnte.

**2.2. Carbonatgruppen.** – Aus dem thermogravimetrisch bestimmten Gehalt an Zinkhydroxidcarbonat II wurde über die *BET*-Oberfläche die Belegung der verschiedenen ZnO-Proben 1–8 mit Carbonatgruppen berechnet. Wie die Tabelle 1 zeigt, unterscheiden sich die einzelnen Proben deutlich in der Belegung. Aus rein geometrischen Überlegungen folgt, dass bei einer vollständigen Bedeckung der ZnO-Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht von Zinkhydroxidcarbonat II pro 100 Å<sup>2</sup> 3 bis 4 Carbonatgruppen Platz finden. Die gefundenen Werte liegen unterhalb dieser monomolekularen Bedeckung, mit Ausnahme der Proben 4 und 6. Es ist denkbar, dass bei diesen Proben die Carbonatisierung bevorzugt an exponierten Ecken der ZnO-Kristalle stattfindet oder dass die Präparate kleine Zinkhydroxidcarbonatteilchen enthalten, wobei der Gehalt jedoch zu klein ist, um röntgenographisch erfasst zu werden.

**2.3. Physisorbiertes Wasser.** – Die Belegung der ZnO-Oberfläche mit physisorbiertem Wasser in Funktion des relativen Wasserdampfdruckes wurde anhand der Probe 3 (vgl. Tab. 1) näher untersucht. Die Sorptionsisotherme (s. Fig. 1) zeigt einen sehr

steilen Anstieg bis zu einem  $p/p_0$  von 0,2, flacht sich dann leicht ab, um bei einem  $p/p_0$  von 0,9 sehr stark anzusteigen. Der Verlauf der Kurve stimmt oberhalb einem  $p/p_0$  von 0,1 sehr gut mit der kalorimetrisch von *Morimoto et al.* [7] [8] bestimmten Sorptionsisotherme überein. Unterhalb  $p/p_0 = 0,1$  wurden keine Messungen durchgeführt.

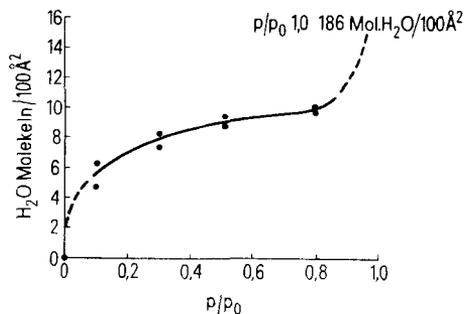


Fig. 1. *Physisorbiertes Wasser auf der Zinkoxid-Oberfläche* (Probe Nr. 3, vgl. Tab. 3)

Nach der Klassifikation von *Brunauer* [9] entspricht diese Wasser-Sorptionsisotherme auf ZnO dem Adsorptionstyp II. Bei sehr kleinen relativen Wasserdampfdrücken werden die Molekeln vereinzelt auf der Oberfläche gebunden. Mit zunehmendem Wasserdampfdruck nimmt die Oberflächenbedeckung gegen eine monomolekulare Schicht hin zu. Zum Aufbau einer zweiten oder weiterer Schichten müssen die relativen Dampfdrücke sehr stark erhöht werden. Erst von einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0,9$  an bilden sich multimolekulare Schichten aus, deren Dicke bei  $p/p_0 = 1,0$  ca. 200 Molekellagen beträgt.

Der starke Anstieg der Adsorptionsisotherme rührt zum Teil auch von einer Kapillarkondensation an den Berührungspunkten der einzelnen Sorbenspartikeln her, während bei den untersuchten Proben in den einzelnen Kristalliten eventuell vorhandene, kleinste Poren nur unwesentlich zur Adsorption beitragen dürften. Ähnliche Sorptionsisothermen wurden bereits an Quarz [10] [11], Bariumsulfat [12], Silikatglas [11] und an Anatas [13] bestimmt.

Aus der Sorptionsisotherme wurde nach zwei Methoden die Wassermenge  $x_m$  ermittelt, die theoretisch notwendig ist, um auf dem untersuchten Sorbens eine monomolekulare Schicht zu bilden. Der Wert  $x_m$  («Monolayer-Capacity») sagt jedoch nichts über den Mechanismus der Wasseradsorption aus. Es ist möglich, dass sich einzelne Wassermolekeln in Inselbereichen bereits in einer zweiten Schicht festsetzen, bevor die ganze Fläche monomolekular bedeckt ist.

Bei den restlichen ZnO-Proben 1, 2 und 4–7 (vgl. Tab. 1) wurde das physisorbierte Wasser nur bei  $p/p_0 = 0,52$  bestimmt. Es ist bemerkenswert, dass sich die einzelnen ZnO-Sorten in der Belegung mit physisorbiertem Wasser nur sehr geringfügig unterscheiden. Die ermittelten Werte liegen durchwegs innerhalb der Streuung der Bestimmung.

2.3.1. «*Monolayer Capacity*» nach der «*Point-B*»-Methode. – Nach *Brunauer & Emmett* [14] kann der Wert für  $x_m$  direkt aus der Sorptionsisotherme abgeschätzt werden. In Fig. 2 stellt der Punkt B den Beginn eines annähernd linearen Stückes

der Sorptionsisotherme dar, das beim Punkt C endet. Die Autoren ordnen diesen Teil der Kurve bereits dem beginnenden Aufbau einer zweiten Wasserschicht zu.

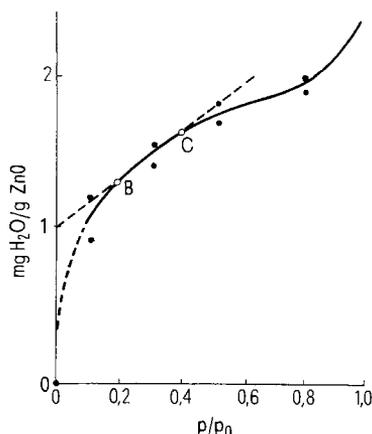


Fig. 2. Bestimmung der «Monolayer Capacity» nach der «Point B»-Methode (Probe Nr. 3)

Der Ordinatenabschnitt, der durch die Verlängerung der Geraden B–C bestimmt wird, ist somit ein Mass für die in der ersten Schicht adsorbierte Wassermenge. Die Auswertung ergibt für  $x_m$  einen Wert von 1,0 mg H<sub>2</sub>O/g ZnO und somit eine Belegung mit 5,2 H<sub>2</sub>O Molekeln/100 Å<sup>2</sup>.

2.3.2. «Monolayer-Capacity» nach BET. – Nach BET [15] lässt sich die Sorptionsisotherme in eine Gerade umformen. Es gilt

$$x = \frac{x_m \cdot c \cdot p}{(p_0 - p) \{1 + (c - 1) p/p_0\}}$$

$x$  = adsorbierte Wassermenge pro g ZnO

$p$  = Partialdruck des Wassers

$p_0$  = Sättigungsdruck des Wassers

$c$  = Konstante für die Wechselwirkung zwischen Wasser und Zinkoxidoberfläche

$x_m$  = die für Bildung einer monomolekularen Schicht theoretisch notwendige Menge H<sub>2</sub>O («Monolayer Capacity»)

Zur Bestimmung von  $x_m$  und  $c$  wird die Gleichung umgeformt:

$$\frac{p}{x(p_0 - p)} = \frac{1}{x_m \cdot c} + \frac{(c - 1)}{x_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Trägt man  $p/x(p_0 - p)$  gegen  $p/p_0$  auf (s. Fig. 3), so resultiert für den ersten Teil der Kurve eine Gerade. Aus der Steigung  $c - 1/x_m \cdot c$  und der Verschiebung  $1/x_m \cdot c$  lässt sich  $c$  und somit  $x_m$  berechnen.

Die Isotherme lässt sich nach BET im Bereich des relativen Druckes  $p/p_0 = 0,05$  bis  $p/p_0 = 0,3$  als Gerade darstellen. Die Verschiebung  $1/c \cdot x_m$  beträgt 0,015, die Steigung  $c - 1/x_m \cdot c = 0,9$ . Die Auswertung ergibt  $x_m = 1,09$  mg H<sub>2</sub>O/g ZnO. Bei einer spezifischen Oberfläche der Zinkoxidprobe Nr. 3 von 6,4 m<sup>2</sup>/g entspricht dies ca. 5,6 H<sub>2</sub>O-Molekeln/100 Å<sup>2</sup>.

2.4. Zusammenfassung der TG.-Resultate. – Auf der Oberfläche der untersuchten Proben bildet sich eine vornehmlich aus OH-Gruppen bestehende chemisorbierte Schicht; daneben findet man in geringem Masse auch Zinkhydroxidcarbonat II.

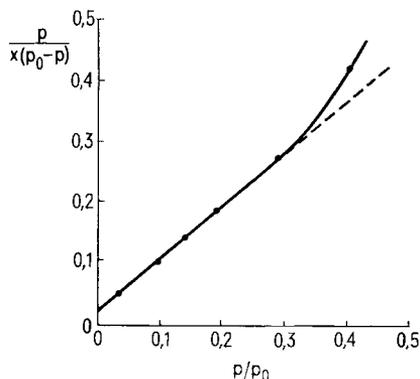


Fig. 3. Bestimmung der «Monolayer Capacity» nach der BET-Methode (Probe Nr. 3)

Wie aus der Kristallstruktur hervorgeht, können die Flächen (0001) und (000 $\bar{1}$ ) bei Vorliegen einer zweidimensional dichtesten Packung theoretisch mit ca. 11 OH/100 Å<sup>2</sup> belegt werden. Auf den Flächen (10 $\bar{1}$ 0) beträgt die maximale Belegung ca. 12 OH/100 Å<sup>2</sup>. Die gefundene Belegung entspricht also im Mittel ca. 70% der Theorie.

Bei der Anlagerung des physisorbierten Wassers können drei Phasen unterschieden werden: Unterhalb einem relativen Wasserdampfdruck  $p/p_0$  von 0,2 werden auf einer Fläche von 100 Å<sup>2</sup> ca. 4–5 Wassermolekeln angelagert. Dies entspricht gerade derjenigen Menge, die benötigt wird, um über je zwei Wasserstoffbrücken eine monomolekulare Schicht Wassermolekeln an die chemisorbierten Hydroxidgruppen anzulagern. Unterhalb einem  $p/p_0$  von ca. 0,9 wird noch einmal die gleiche Menge Wasser physisorbiert, wobei man jedoch nicht sagen kann, ob sich zuerst eine zweite monomolekulare Schicht bildet, oder ob zuerst an bevorzugten Stellen mehrschichtige Inselbereiche entstehen.

Bei einem  $p/p_0 = 1,0$  beträgt die Dicke der Wasserschicht ca. 200 Molekellagen. Messwerte und daraus ermittelte Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Belegung der Zinkoxid-Oberfläche mit Zinkhydroxidcarbonat II sowie chemi- und physisorbiertem Wasser

Probe	OS m <sup>2</sup> /g (BET)	Gewichts- verlust		g-FG <sup>1)</sup> Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> pro g ZnO	Anzahl CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / 100 Å <sup>2</sup>	g-FG OH pro g ZnO	g-FG OH pro m <sup>2</sup>	Anzahl OH pro 100 Å <sup>2</sup>	Anzahl H <sub>2</sub> O Molekeln pro 100 Å <sup>2</sup> Fläche physisorb. $p/p_0 = 0,52$
		1. Stufe	2. Stufe						
1	9,6	1,65	1,1	$1,3 \cdot 10^{-5}$	1,6	$12,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	7,8	10,7
2	8,5	0,27	0,9	$0,20 \cdot 10^{-5}$	0,3	$10,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	7,2	9,4
3	6,4	0,30	0,8	$0,23 \cdot 10^{-5}$	0,4	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	8,4	8,9
4	5,0	3,40	0,8	$2,60 \cdot 10^{-5}$	6,3	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	10,7	10,2
5	5,0	0,67	0,6	$0,50 \cdot 10^{-5}$	1,2	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	7,8	9,4
6	4,7	6,30	0,4	$4,80 \cdot 10^{-5}$	12,3	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-5}$	5,7	9,3
7	3,2	<0,02	0,25	$<0,02 \cdot 10^{-5}$	<0,1	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	5,4	9,2
8	3,8	0,30	0,8	$0,23 \cdot 10^{-5}$	0,7	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	14,4	—

<sup>1)</sup> g-FG = Gramm-Formelgewicht

**3. IR-Untersuchungen.** – Die IR.-Spektren der einzelnen Zinkoxidproben weisen nur geringfügige Unterschiede auf, die sich auf unterschiedliche Teilchengrösse, verschiedene Mengen adsorbierter Partikeln und unterschiedliche Zahl von Elektronen im Leitfähigkeitsband zurückführen lassen [16] [17]. Alle Spektren zeigen drei charakteristische Regionen (Fig. 4): Zwischen  $700\text{ cm}^{-1}$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  liegen die ZnO-Gerüstschwingungen [18] und die OH-Knickschwingungen [19]. Auf der Oberfläche adsorbiertes bzw. als Carbonation chemisch gebundenes  $\text{CO}_2$  führt zu Banden zwischen  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  [17] [20]. In diesem Bereich findet man auch die Deformationsschwingungen physisorbierter Wassermolekeln.

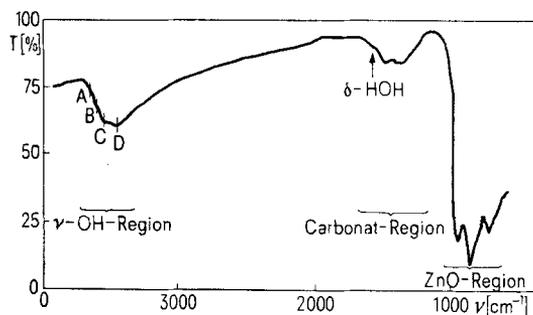


Fig. 4. IR.-Übersichtsspektrum von Zinkoxid, schematisch

Die in dieser Arbeit untersuchten OH-Streckschwingungen führen zwischen  $3400\text{ cm}^{-1}$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$  zu einer breiten Absorption mit den vier Maxima A bei  $3680\text{ cm}^{-1}$ , B bei  $3620\text{ cm}^{-1}$ , C bei  $3570\text{ cm}^{-1}$  und D bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  sowie zu weiteren Absorptionsmaxima E, F und G, die jedoch erst nach rechnerischer Elimination der Streuverluste erkannt werden können (vgl. Tab. 2). Da Assoziation über Wasserstoffbrücken die Wellenzahl der OH-Streckschwingungen senkt, weisen die Maxima C und D von vornherein auf stark assoziierte OH-Gruppen oder physisorbiertes Wasser hin, während A und B von freien oder nur schwach assoziierten OH-Gruppen herrühren müssen.

Tabelle 2. IR-Absorption der ZnO-Proben im Gebiet der OH-Streckschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ )

Probe	Absorptionsmaxima						
	A	B	C	D	E	F	G
1	3664	3615	3554	3458	3380	3320	
2	3675	3630	3575	3460	3360	3310	
3	3668	3615	3580	3461	3370	3320	3180
4	3685	3610	3585	3460			
5	3685	3610	3540	3444			
6	3675	3620	3560	3430			
7	3665	3625	3565	3470			
8	3674	3616	3565	3455	3370	3320	
9	3680	3620					
10	3680	3620					
11	3660	3616	3500		3370	3320	3180
12	3680	3620	3565	3470			
13			3515	3440			

Bei den Proben 7, 9 und 10 sind alle Banden sehr schlecht bestimmbar, bei Probe 11 bilden die beiden Banden C und D durch Überlappung ein gemeinsames Maximum.

3.1. *Desorptionsspektren.* - Zur Desorption des adsorbierten Wassers wurden die Proben in einer evakuierbaren IR.-Küvette stufenweise aufgeheizt und jeweils heiss im Einstrahlverfahren gemessen (s. exp. Teil).

Die für die Elektrophotographie verwendeten Zinkoxidsorten (Proben 1-10, Tab. 3) wurden nach dem «French Process» durch Verbrennen von Zinkdampf hergestellt. Alle diese Proben zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie die anschliessend beschriebene Probe 8.

Fig. 5 zeigt deren Desorptionsspektrum und in Fig. 6 sind die Intensitäten der einzelnen Banden, bezogen auf die Höhe der stärksten Bande = 100%, in Funktion der Desorptionstemperatur aufgeführt.

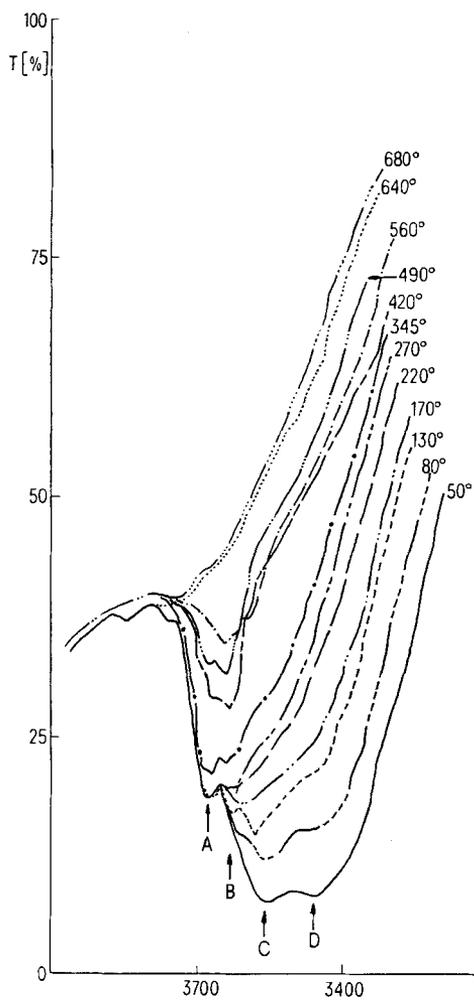


Fig. 5. IR.-Desorptionsspektren der Zinkoxidprobe Nr. 8 (Region der OH-Valenzschwingungen, Transmission bei verschiedenen Temperaturen)

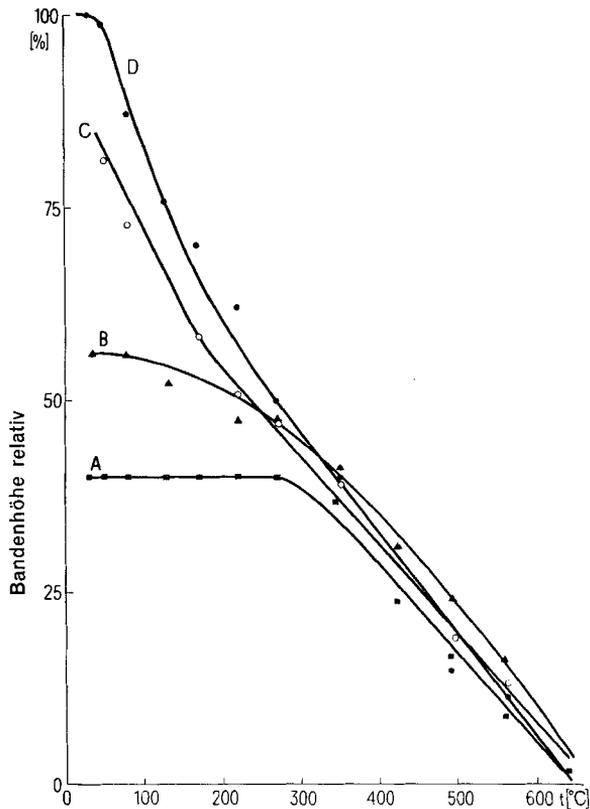


Fig. 6. Intensitätsabnahme der OH-Banden in Funktion der Temperatur bei Zinkoxidprobe Nr. 8 (stärkste Bande = 100%)

Wie die beiden Darstellungen zeigen, nimmt die Intensität der Banden C und D mit steigender Temperatur bereits ab 30° linear ab. Bis ca. 120° sinkt die integrierte  $\nu$ -OH-Intensität auf ca. 60%.

Die Intensität der Bande A bleibt bis ca. 300° praktisch konstant. Schwache Intensitätsabnahmen unterhalb dieser Temperatur dürften auf Bandenüberlappung zurückzuführen sein. Die Bande B verliert bereits oberhalb 120° merklich an Intensität. Da jedoch die Überlappung mit Bande C ganz beträchtlich ist, dürften die hier unterhalb von 200° gemessenen Intensitätsänderungen auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

Es ist bemerkenswert, dass zwischen 520° und 600° die Intensität der Bande A meist eher rascher abnimmt als diejenige von Bande B. Das dürfte vermutlich darauf zurückzuführen sein, dass der Hydroxidsauerstoff der zu Bande B führenden OH-Gruppen stärker gebunden ist als derjenige von A, was in der Diskussion begründet und korreliert werden soll.

Oberhalb von 640° findet man IR.-spektroskopisch keinen Hinweis mehr auf OH-Gruppen. Werden die Spektren auch beim Abkühlen der Proben unter gleichem

Druck gemessen, so stellt man fest, dass die readsorbierten Wassermengen beim ganzen Abkühlungsprozess so gering sein müssen, dass sie sich der Beobachtung entziehen.

Das aus Zinkoxalat durch Pyrolyse hergestellte Zinkoxid Nr. 11 zeigt oberhalb von 300° starke Transmissionsverluste, die auf eine grosse Zahl freier Elektronen hinweisen. Ausserdem lassen sich nur die Banden A und B erkennen, während statt der beiden Banden C und D nur ein einziges Maximum auftritt (Fig. 7).

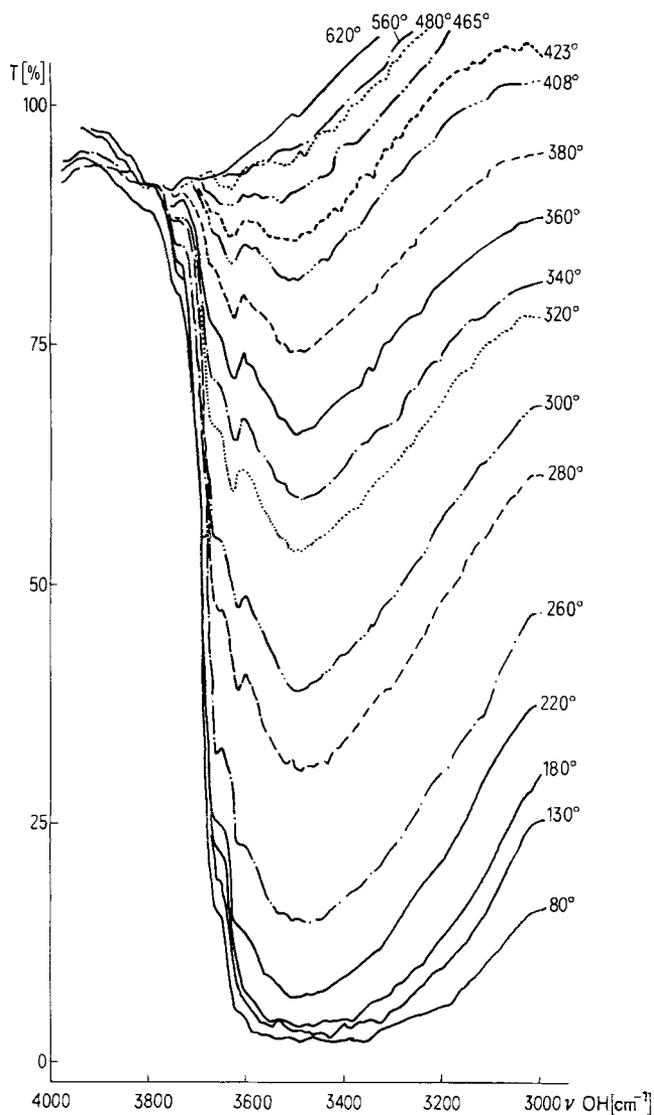


Fig. 7. IR.-Desorptionsspektren der Zinkoxidprobe Nr. 11 (Region der OH-Valenzschwingungen, Transmission bei verschiedenen Temperaturen)

Da sich diese Probe auch bezüglich der Form der Kristallite und damit in der Häufigkeit und relativen Grösse der Begrenzungsflächen wesentlich von den anderen Präparaten unterscheidet, vermag es jedoch Zuordnungen von Hydroxidbanden zu Oberflächenstrukturen zu stützen, wie in der Diskussion gezeigt werden soll. Das gleiche gilt auch für die durch Verbrennen von Zinkstaub an Luft erhaltenen Proben, die vornehmlich aus den in Richtung der c-Achse gewachsenen und tetraedrisch verzwilligten Nadeln bestehen. Diese Proben zeigen starke Absorptionen zwischen 3200 und 3600  $\text{cm}^{-1}$ , während die Banden A und B nicht zu erkennen sind (Fig. 8).

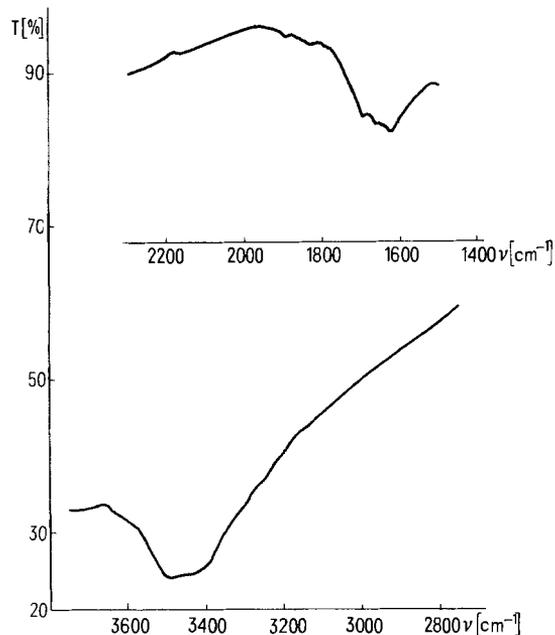


Fig. 8. IR.-Spektrum der Zinkoxidprobe Nr. 13 (Region der OH-Valenzschwingungen und der  $\text{H}_2\text{O}$ -Deformationsschwingung, Zimmertemperatur)

3.2. *Bandenverschiebungen.* – Es wurde erwartet, dass die IR.-Spektren heisser Proben neben Intensitätsänderungen auch Verschiebungen der OH-Bandenlagen zeigen, die darauf zurückzuführen sind, dass die Assoziation der OH-Gruppen mit fortschreitender Desorption aufgehoben wird.

Die bei tieferen Wellenzahlen liegenden OH-Banden sollten demnach stärkere Verschiebungen zeigen, da sie auf stark assoziierte Gruppen hinweisen.

Freie OH-Gruppen sollten auch bei höheren Temperaturen bei annähernd gleichen Wellenzahlen absorbieren wie in kaltem Zustand. In der Tat zeigten die Banden C und D eindeutige Verschiebungen um ca. 40 Wellenzahlen nach höheren Werten, während die Lagen der Banden A und B praktisch konstant blieben. Nur bei sehr grosser (spektraler) Spaltbreite beobachtete man Verschiebungen, was darauf hinweist, dass auch die gemessenen kleinen Bandenverschiebungen A und B auf Überlappungseffekte zurückzuführen sind.

Es sei in diesem Zusammenhang noch einmal darauf hingewiesen, dass die bis zu fünfzig Prozent betragenden Streuverluste eine präzise Bestimmung der Lage der sich überschneidenden Banden sehr erschweren.

**4. Zusammenfassung und Diskussion.** – 4.1. *Desorptionsverhalten.* – Auf der Zinkoxidoberfläche liegen neben physisorbierten Wassermolekeln auch verschieden stark gebundene und assoziierte OH-Gruppen vor.

*Chemisorbiertes Wasser:* Die TG.-Messungen zeigen, dass pro 100 Å<sup>2</sup> sieben bis neun Hydroxidgruppen vorliegen, was einer Oberflächenbedeckung von ca. 70% einer monomolekularen Schicht entspricht.

*Physisorbiertes Wasser:* Bei einer relativen Feuchtigkeit von  $p/p_0 = 0,1$  ist eine monomolekulare Schicht von Wassermolekeln über je zwei Wasserstoffbrücken an chemisorbierte OH-Gruppen gebunden. Bis zu  $p/p_0 = 0,8$  wird nochmals eine ungefähr gleiche Menge Wassermolekeln adsorbiert. Allerdings lässt sich auf Grund der Messungen nicht entscheiden, ob die in dieser zweiten Stufe adsorbierten Wassermolekeln ebenfalls in einmolekularer Schicht oder aber in Haufen adsorbiert werden, wobei möglicherweise noch feinste Poren oder Risse beteiligt sein könnten.

Der Hauptanteil des in der obersten Schicht physisorbierten Wassers wird im IR-Gerät und auf dem Thermoanalyzer bei Wasserdampf-Partialdrücken von 1300 ppm unterhalb von 120° innert weniger Minuten desorbiert.

Bei rund 180° und einem Wasserdampf-Partialdruck von 200 ppm sind jedoch immer noch Reste physisorbierten Wassers vorhanden. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den in der Einleitung erwähnten Untersuchungen von *Nobbs* über die Abhängigkeit des Photostromes vom Wasserdampf-Partialdruck, so erkennt man, dass unter den normalerweise bei der Elektrophotographie herrschenden Bedingungen der Gehalt an physisorbiertem Wasser eher zu einer Hemmung als zu einer Katalyse der Photodesorption von Sauerstoff beitragen sollte.

IR.-spektroskopisch konnte oberhalb von 640° keine OH-Absorption mehr festgestellt werden. Dieser Befund steht im Gegensatz zu *Morimoto* [7] [21], der durch Messung von Immersionswärmen auf die Anwesenheit von Hydroxidgruppen bis zu 1000° schliesst.

*Giovanoli, Oswald & Feitknecht* [22] beobachteten, dass Zinkoxidproben, die durch Pyrolyse verschiedener Zinkhydroxidmodifikationen hergestellt wurden, zwischen 600 und 800° unterschiedliches Sinterverhalten zeigten. Die Autoren vermuteten, dass restliches Wasser als Transportmittel diese Effekte verursache, doch erlaubten ihre experimentellen Mittel keinen Nachweis dieses eventuell vorhandenen Restwassers. Die Diskrepanz zwischen den einzelnen Untersuchungen ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei den Präparaten von *Morimoto* bzw. von *Giovanoli* ein Teil der Hydroxidgruppen in inneren Poren lokalisiert war und somit die Desorption durch Diffusionsprozesse verlangsamt wurde.

Andererseits konnten bei eigenen TG.-Messungen auch oberhalb von 640° Gewichtsverluste festgestellt werden, die aufgrund des IR.-Spektrums weder desorbierendem Wasser noch Kohlendioxid zuzuordnen sind. Da wir keine Mittel besaßen, eine eventuelle Desorption von Sauerstoff verfolgen zu können, ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, dass die von *Morimoto* gemessenen Effekte unter Umständen von der Desorption von Sauerstoff oder sogar von einer beginnenden Zersetzung des

Zinkoxids herrühren [23]. Einen weiteren Hinweis auf eine derartige Zersetzung liefert die Beobachtung einer metallischen Verfärbung der hoherhitzten Proben unter gleichzeitigem Transmissionsverlust. Aus dem Dargelegten geht hervor, dass es bei Desorptionsexperimenten wichtig wäre, mittels Massenspektrometrie oder Gaschromatographie die Natur der desorbierenden Partikeln eindeutig bestimmen zu können.

4.2. *Bandenzuordnung.* – Die Intensitäten der Banden C und D nehmen beim Erhitzen in gleichem Masse ab. Ihre Wellenzahlen liegen ungefähr im Gebiet der beiden IR.-aktiven Valenzschwingungen der Wassermolekel. Somit kann die Bande D der symmetrischen und Bande C der asymmetrischen OH-Valenzschwingung der Wassermolekel zugeordnet werden. Die Assoziation der verschiedenen Wassermolekeln gibt Anlass zu den beobachteten grossen Bandenbreiten.

Die Desorption der äusseren Schicht physisorbierten Wassers führt neben den Intensitätsabnahmen der Banden C und D auch zur Verminderung der Assoziation, was zu den starken Verschiebungen der Absorptionsmaxima unterhalb von 200° führt.

Schwieriger wird die Zuordnung bei den Banden A und B. Nach allen bisher beschriebenen und nur mit Vorbehalt auf Oberflächen-OH anzuwendenden Modellen [24] gehören die beiden Banden zu Hydroxidgruppen, die sich in einem Abstand von mindestens 3,25 Å befinden. Vergleicht man diese Abstände mit der Kristallstruktur (Fig. 9, 10), so erkennt man, dass die beiden OH-Valenzschwingungen vermutlich von den sich auf den Flächen (0001) und (000 $\bar{1}$ ) befindlichen Hydroxidgruppen herrühren, deren Abstände 3,25 Å betragen [25].

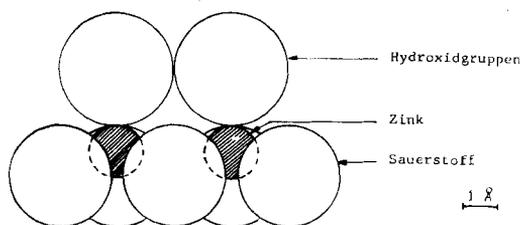


Fig. 9. Hydroxidgruppen auf der (0001)-Fläche von Zinkoxid

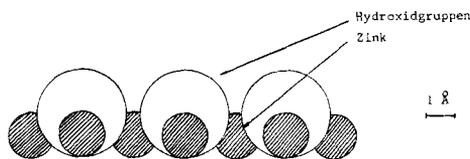


Fig. 10. Hydroxidgruppen auf der (000 $\bar{1}$ )-Fläche von Zinkoxid

Der Hydroxidsauerstoff auf (0001) ist nur an ein Zinkatom gebunden (Fig. 9), während er auf (000 $\bar{1}$ ) an drei Zinkatome koordiniert ist (Fig. 10). Die O-H-Bindung wird dadurch auf (000 $\bar{1}$ ) geschwächt, entsprechend wird diese Hydroxidgruppe bei tieferen Wellenzahlen absorbieren als die Hydroxidgruppe auf (0001).

Die zu Bande B Anlass gebenden Hydroxidgruppen können kaum assoziiert sein. Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen OH innerhalb der Schicht würden eine

starke Deformation des Winkels Zn–O–H bedingen, was energetisch ungünstig wäre. Ein weiterer IR.-spektroskopischer Hinweis, dass diese Gruppen nicht assoziiert sind, ergibt sich aus der Form der Bande B, da diese bei guter Auflösung als schmaler, scharfer Pik auftritt.

Die Bande A ist bedeutend breiter als B. Rein sterisch betrachtet, erscheint eine schwache Assoziation bei diesen Gruppen eher möglich (Fig. 9), doch deutet die Wellenzahl der Bande ebenfalls auf eine freie OH-Gruppe. Wie unter 3.1. kurz erwähnt ist, sinkt die Intensität der Bande A schneller auf Null als diejenige von B.

Korreliert man die Bindungsverhältnisse und die Möglichkeit zur Kondensation von zwei OH-Gruppen auf den Flächen (0001) und (000 $\bar{1}$ ) mit dem zu erwartenden Desorptionsverhalten, so stellt man fest, dass dieses mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Die bei tieferen Wellenzahlen als 3440 cm<sup>-1</sup> festgestellten schwachen Banden gehören vermutlich zu Hydroxidgruppen auf den Flächen (10 $\bar{1}$ 0). Die Verhältnisse sind hier jedoch bedeutend schwieriger zu überblicken und eine Zuordnung zu bestimmten Oberflächenstrukturen ist aufgrund der bisherigen Untersuchungen noch nicht möglich.

Die getroffene Zuordnung der Banden A und B wird durch die Spektren der aus Zinkoxalat hergestellten Proben gestützt. Die bei ihnen beobachteten relativ grossen Intensitäten der Banden A und B stehen in Übereinstimmung mit der starken Ausbildung der Flächen (0001) und (000 $\bar{1}$ ).

Im gleichen Sinne wird die genannte Zuordnung durch die Spektren der tetraedrisch verzwilligten Zinkoxidnadeln gestützt. Hier sind die Flächen (0001) und (000 $\bar{1}$ ) sehr klein oder überhaupt nicht vorhanden, entsprechend zeigt das Spektrum im Gebiet der Banden A und B praktisch keine Absorption.

Es ist vorgesehen, durch Ausweitung der beschriebenen Messungen auf Einkristalle und orientiert aufgewachsene ZnO-Schichten die gemachten Schlussfolgerungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Der Firma *Turlabor AG.*, Zumikon/ZH, wird für ein Forschungsstipendium gedankt. Ausserdem danken wir dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für seine Unterstützung im Rahmen des Projektes Nr. 2.492.71.

### Experimenteller Teil

**Untersuchungsmaterial** (vgl. Tab. 3). – Die Proben **1-10** stellen Handelsprodukte dar, die sich zur Verwendung in der Elektrophotographie eignen und nach dem «French Process» fabriziert werden. Dabei wird Zinkdampf im Wasserstoffstrom in eine Kammer geleitet, in der die Verbrennung zum Oxid erfolgt.

Für die Herstellung der Probe **11** wurden 13,63 g (0,1 Mol) Zinkchlorid *Merck p.A.* in 1000 ml bidestilliertem Wasser mit 13,8 g (0,1 Mol) Natriumoxalat *p.A.* in 1000 ml bidestilliertem Wasser versetzt. Innert ca. 20 Sek. bildete sich eine milchige Trübung von Zinkoxalat-Dihydrat.

Nach zwei Std. wurde abzentrifugiert. Der Niederschlag wurde siebenmal mit bidestilliertem Wasser ausgewaschen (bis der Chloridnachweis im Waschwasser mittels Silbernitrat negativ ausfiel) und im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Pyrolyse: Das getrocknete Zinkoxalat wurde im Tiegelofen bei Atmosphärendruck 20 Min. auf 280° erhitzt, bis keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr festzustellen war, dann kurz auf 340° erhitzt und mehrere Tage bei einer relativen Feuchtigkeit von 100% konditioniert.

Probe **12**: 2,97 g (0,01 Mol) Zinknitrat-Hexahydrat (Fa. *Fisher*) gelöst in 500 ml bidestilliertem Wasser wurden unter intensivem Rühren in einem Guss mit 0,8 g NaOH *p.A.* in 300 ml bidestil-

liertem Wasser versetzt. Es bildete sich sofort eine gelartige Fällung. Nach 3 Std. wurde das ausgefallene Zinkhydroxid durch Zentrifugieren abgetrennt, siebenmal mit bidestilliertem Wasser ausgewaschen und im evakuierten Exsikkator mehrere Tage über Phosphorpentoxid getrocknet. Dieses Produkt wurde durch 30 Min. Erhitzen auf 180° bei Atmosphärendruck zum Oxid zersetzt, das anschliessend mehrere Tage bei 100% relativer Feuchtigkeit konditioniert wurde.

Tabelle 3. *Probenverzeichnis*

Probe	Nr.	Herstellung	Hersteller
Coll. Code 200	1	French Process	Morris Ashby Ltd.
Kadox 25	2	French Process	New Jersey Zinc Co.
Koll. Extra	3	French process	Lohn & Co., Hamburg
Serena Weissiegel	4	French Process	Maastrichte Zincwite
BP	5	French Process	M. Baker Ltd., England
Chem. Pure Code	6	French Process	Morris Ashby Ltd.
Green Seal	7	French Process	New Jersey Zinc Co.
ZnO Merck p.a.	8	French Process	Merck, Darmstadt
Photox	9	French Process	New Jersey Zinc Co.
Fotofax	10	French Process	Imp. Smelting Corp. (NSC) Ltd.
ZnO	11	Pyrolyse von Zinkoxalat	G. Mattmann
ZnO	12	Pyrolyse von Zinkhydroxid	G. Mattmann
ZnO	13	Verbrennen von Zn-Staub an Luft	G. Mattmann

**Thermogravimetrische Untersuchungen.** – *Untersuchung der Proben im Anlieferungszustand* (Mettler-Thermoanalyzer). Je 300 mg Probe wurden in einem Pt-Tiegel auf dem DTA-Träger mit 200 mg  $Al_2O_3$  im Referenztiegel in einem trockenen Luftstrom bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 6°/Min. auf 900° erhitzt. Die relativ grosse Einwaage war durch den geringen Gewichtsverlust der Proben bei der Erhitzung bedingt.

*Untersuchung der konditionierten Proben.* (Mettler-Thermoanalyzer TA-1). Die ZnO-Proben (1,4 g) wurden vor der Konditionierung genau gewogen, 4 Std. bei 120° getrocknet und in dünner Schicht 7–13 Tage in Exsikkatoren bei den entsprechenden Luftfeuchtigkeiten konditioniert. Zur Einstellung der Wasserdampfkonzentration wurden die in Tab. 4 aufgeführten Lösungen verwendet, die nur eine geringe Temperaturabhängigkeit von  $p/p_0$  zeigen, indem zwischen 20 und 30° die Änderung des relativen Druckes weniger als 1% beträgt.

Tabelle 4. *Lösungen zur Einstellung konstanter Wasserdampfdrücke bei 25°C*

$p/p_0$	1,0	0,8	0,52	0,30	0,10	0,01
Lösung	$H_2O$ dest.	$H_2SO_4$ 26,79%	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ gesättigt	$H_2SO_4$ 52,45%	$H_2SO_4$ 64,45%	$H_2SO_4$ 76,93%
Literatur	[27]	[28]	[29]	[28]	[28]	[28]

Vor jedem Versuch wurde der Wägeraum des Thermoanalyzers evakuiert und mit Luft gefüllt, die wie folgt getrocknet worden war: Nach einer Gaswaschflasche mit Silicagel, zwei mit konz. Schwefelsäure, einer mit Kaliumhydroxid *in rotulis* und einer mit Silicagel passierte die so vorgetrocknete Luft zwei U-Rohre von ca. 2 cm Durchmesser und 40 cm Länge, die mit Phosphorpentoxid auf einem Trägermaterial gefüllt waren. Der spezielle Sinterkorund-Makro-

Tiegel (Durchmesser ca. 15 mm, Höhe 20 mm) wurde mit evakuiert, nach dem Belüften aus der Halterung genommen und mit der konditionierten ZnO-Probe gefüllt. Anschliessend wurde bei aufgesetztem Niedertemperatur-Ofen unter Normaldruck die Gewichtslinie aufgenommen. Bis zur ersten Gewichtsregistrierung vergingen maximal 45 Sek. Da die Luft im Waageraum sehr trocken war, begann die Desorption des Wassers von der Zinkoxidoberfläche schon bei Normaldruck.

Dank der kurzen Zeitspanne zwischen dem Einfüllen der Probe und der ersten Gewichtsregistrierung war die Unsicherheit in bezug auf das anfängliche wahre Gewicht der mit Wasser belegten Probe sehr klein; sie betrug im Mittel ca. 2–5% der gesamten Gewichtsabnahme.

Nach dem Registrieren der Gewichtslinie wurde die Waage arretiert und der Waageraum evakuiert. Die Waage konnte erst wieder entarretiert werden, nachdem der Druck auf ca.  $10^{-3}$  Torr gesunken war. Anschliessend wurde gewartet, bis bei einem Endvakuum von ca.  $10^{-6}$  Torr keine Gewichtsabnahme mehr festgestellt werden konnte. Die Waage wurde wieder arretiert und ca.  $1\frac{1}{2}$  Std. mit trockener Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 8–10 l/Std. auf Normaldruck gebracht. Nach Aufnahme der Gewichtslinie konnte die Belegung der ZnO-Oberfläche mit physisorbiertem Wasser aus der Gewichtsabnahme unter Berücksichtigung der spezifischen Oberflächen für die verschiedenen ZnO-Sorten ermittelt werden.

**IR.-Messungen.** – Um das Desorptionsverhalten adsorbierter Partikeln IR.-spektroskopisch zu untersuchen, wird die Probe meist in einem separaten Teil der Küvette erhitzt und anschliessend im kalten Zustand gemessen. In unserem Falle jedoch haben wir die heissen Proben gemessen.

Da Emissions- und Reflexionsspektroskopie nur schwache Banden erwarten liessen [26], wurde die Transmissionsspektroskopie gewählt. Die Messungen erfolgten mit einem IR-12-Gerät der Fa. Beckman. Es erwies sich als zweckmässig, den Referenzstrahl abzudecken, d. h. im Einstrahl (single beam)-Verfahren zu arbeiten.

*Elimination der Eigenstrahlung heisser Proben.* – ZnO-Proben beginnen oberhalb  $70^\circ$  merklich Strahlung zu emittieren. Detektor und Verstärker des IR.-Gerätes sind bei normaler Einstellung nicht fähig, zwischen der Strahlung der Energiequelle und der Probenstrahlung zu unterscheiden, da beide Strahlungen durch die rotierenden Sektorspiegel zerhackt und vom Detektor als Wechselstromsignal auf den Verstärker geleitet werden (Fig. 11 a). Da die Proben im gleichen Wellenzahlgebiet absorbieren und emittieren, werden die Absorptionssignale durch die Emission geschwächt und das erhaltene Spektrum zeigt neben einer Verschiebung der Nulllinie keine oder nur sehr schwache Banden. Gelingt es nun, die von der Probe und dem Zellenmaterial emittierte Wärmestrahlung als Gleichstrom, die durch Absorption in der Probe geschwächte Strahlung der Energiequelle dagegen als Wechselstrom in den Verstärker zu leiten, so wird nur das Wechselstromsignal verstärkt, während die als Gleichstrom auftreffende Wärmestrahlung nicht registriert wird.

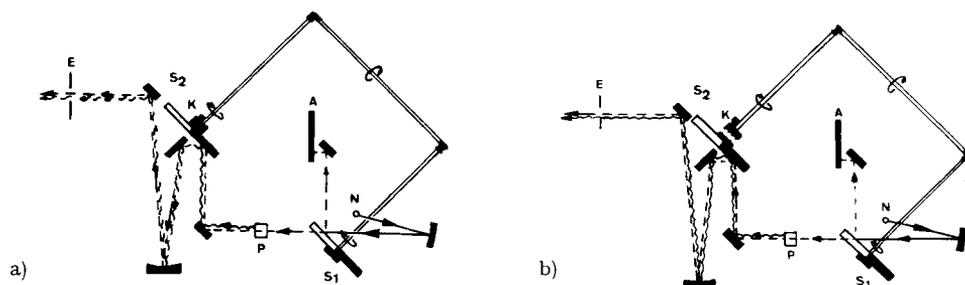


Fig. 11. Eliminierung der Emissionsstrahlung beim Aufnehmen von IR.-Spektren heisser Proben, Einstrahl-Verfahren:

- a) Sektorspiegel  $S_2$  rotierend, Emissionsstrahlung zerhackt
- b) Sektorspiegel  $S_2$  arretiert, Emissionsstrahlung unzerhackt

N Nernst-Stift –  $S_1S_2$  Sektorspiegel – P Küvette mit Probe – K Kupplung zwischen Antriebswelle und Sektorspiegel  $S_2$  – E Eintrittspalt

Dies kann sehr einfach durch Arretierung des zweiten halbkreisförmigen Spiegels erreicht werden (Fig. 11 b). Die Strahlung des *Nernst*-Stiftes wird durch den ersten Sektorspiegel zerhackt, durchläuft die Probe und gelangt mit der emittierten Strahlung auf den zweiten, in senkrechter Lage fixierten Halbspiegel. Die Wärmestrahlung erreicht den Detektor somit unzerhackt und wird als Gleichstrom nicht registriert.

*Heizbare IR.-Küvette.* – Die entwickelte Zelle besteht im wesentlichen aus fünf Teilen. Teil 1 (Fig. 12 a) ist ein quadratisches, der Länge nach durchbohrtes Prisma, dessen Längsachse mit der Strahlenachse zusammenfällt. Die rechteckigen Seitenflächen tragen Stützen zum Anschluss von Manometer und Vakuumpumpe.

An die mit umlaufenden Wasserkanälen versehenen Stirnseiten werden die Teile 2 und 3 aufgeschraubt. Diese enthalten in zylindrischen Vertiefungen die IR.-durchlässigen Fenster, welche über «O»-Ringe die Küvette vakuumdicht schliessen. Die Oberseite des Prismas ist in der Mitte auf maximalen Durchmesser aufgebohrt und mit Teil 4, einem Stahlrohrzylinder, verschweisst. Dessen oberes Ende trägt einen breiten Flansch mit einer Nute für einen Dichtungsring. Heizung, Kühlfinger, Thermoelement sind fest verbunden mit Teil 5 (Fig. 12 b), dem Küvettendeckel, der von den Zuleitungen für die elektrische Energie und das Thermoelement vakuumdicht durchsetzt wird.

Zur Messung wird Teil 5 durch Inbusschrauben mit dem Flansch des Stahlrohrzylinders verschraubt; der an den Ofen geklammerte Probenhalter befindet sich nun im Strahlengang.

Die einzelnen Teile der Küvette bestehen aus rostfreiem Stahl, wie ursprünglich auch der Probenhalter. Starke Zunderbildung am Probenhalter führte jedoch später zur Verwendung der Nickellegierung Inoxidal 600.

Mit einem Heizkörper von 250 Ohm Widerstand können bei evakuierter Küvette Temperaturen von über 800° erreicht werden, ohne dass die Wasserkühlung eingeschaltet werden muss. Ohne Zweifel wird es möglich sein, bei nur geringfügigen Änderungen von Heizung und Probenhalter Temperaturen bis gegen 1200° zu erreichen und dabei IR.-Spektren aufzunehmen.

*Presswerkzeug und Probenhalter.* – Für die Untersuchung wurden die Zinkoxidproben zu kreisförmigen, ca. 0,1 mm dicken Pillen von 7,8 mm Durchmesser mit Hilfe eines speziell konstruierten

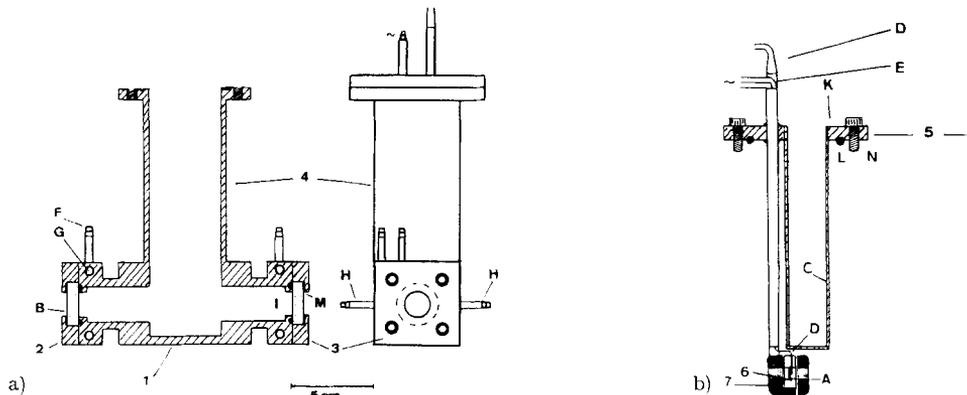


Fig. 12. Heizbare IR.-Küvette

a) Küvettenkörper, b) Küvettendeckel

- 1 Grundkörper mit Anschlußstutzen (H) für Vakuum, Druckmessung und Gaseinlass, Kühlschlange (G), Anschlußstutzen für Kühlwassereinleitung (F).
- 2, 3 Frontseiten mit NaCl-Fenstern (B) und Gummidichtungen (I, M)
- 4 Zylinder mit Anschlussflansch (K), Gummidichtung (L) und Verschlußschrauben (N)
- 5 Küvettendeckel mit Kühlfinger (C), Thermoelement (D) und elektrischer Zuleitung (E)
- 6 Probenhalter mit durchgeführtem Thermoelement (D)
- 7 Ofen mit Deckel (A)

Presswerkzeuges gepresst, dessen mittlerer Teil zugleich als Probenhalter diente. Dieser Probenhalter besitzt im Gegensatz zu den handelsüblichen «Mini-Die»-Küvetten eine bedeutend kleinere Masse. Das erlaubte, die Heizung sehr klein zu dimensionieren, so dass keine Wärmeisolationsprobleme auftraten.

Das Presswerkzeug besteht aus zwei Hälften, die durch vier Schrauben zusammengehalten werden. Beide tragen ein Gewinde für die Preßschrauben und sind mit einer rechteckigen Aussparung versehen, die zusammen einen Schlitz von 6 mm Höhe und 20 mm Breite ergeben (Fig. 13).

Der quadratische Probenhalter von 6 mm Höhe wird durch diesen Schlitz eingeschoben und durch einen Stift in einer Endlage arretiert. Die eine der beiden Preßschrauben wird nun so weit eingeschraubt, bis ihre polierte Fläche tangential zu der im Probenhalter für die Aufnahme des Thermoelementes bestimmten Öffnung von 1,5 mm Durchmesser liegt. Nun wird von der anderen Seite her die Probe eingefüllt und mit Hilfe der zweiten Schraube zur Pille gepresst. Während des Pressvorgangs kann die Probe evakuiert werden. Nach dem Pressen werden die beiden Teile des Pressblockes auseinandergeschraubt, der Probenhalter abgehoben und in den Ofen der IR-Küvette eingebaut. Dabei wird das Thermoelement durch die oben besprochene Öffnung im Probenhalter eingeführt, so dass die Schweißstelle direkt auf das Probenzentrum zu liegen kommt.

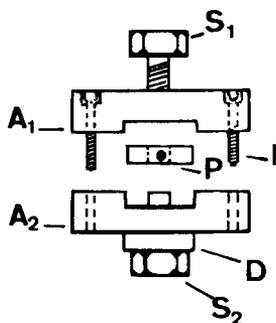


Fig. 13. Presswerkzeug und Probenhalter

P	Probenhalter	S <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	Preßschrauben
A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	Grundkörper des Presswerkzeuges	I	Inbusschrauben
		D	Distanzring

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. L. Hair, «IR-Spectroscopy in Surface Science», S. 209, Marcel Dekker Inc., New York 1967.
- [2] F. Schweizer, nicht publizierte Voruntersuchungen.
- [3] K. Hauffe, Z. anorg. allg. Chem. 316, 190 (1962).
- [4] J. McK. Nobbs, J. Phys. Chem. Solids 29, 439 (1968).
- [5] R. Weisbeck, Chem. Ing. Techn. 40, 100 (1968); K. Hauffe, J. photograph. Sci. 10, 321 (1962).
- [6] W. Feitknecht & H. R. Oswald, Helv. 49, 335 (1966), Fasc. Emile Cherbuliez.
- [7] T. Morimoto, M. Nagao & F. Tokuda, Bull. chem. Soc. Japan 41, 1533 (1968).
- [8] M. Nagao & T. Morimoto, J. physic. Chemistry 73, 3809 (1969).; T. Morimoto & M. Nagao, Bull. chem. Soc. Japan 43, 3746 (1970).
- [9] S. Brunauer, «The Adsorption of Gases and Vapors», Princeton University Press, Princeton (USA) 1943.
- [10] W. Feitknecht & H. Braun, Helv. 50, 2040 (1967).
- [11] H. P. Boehm & G. Kämpf, Z. physikal. Chem. (Frankfurt) 23, 257 (1960).
- [12] G. F. Hüttig, O. Theimer & W. Mehlo, Kolloid Z. 121, 50 (1951); O. Theimer, Kolloid Z. 121, 54 (1951).

- [13] *W. D. Harkins*, «The Physical Chemistry of Surface Films», S. 247, Reinhold, New York 1952; *L. Spenadel*, «The Adsorption of Water on Titanium Dioxide», Diss. Univ. of Cincinnati 1956. *W. D. Harkins & G. Jura*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 919 (1944); *G. Jura & W. D. Harkins*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1356 (1944).
- [14] *S. Brunauer & P. H. Emmett*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1754 (1935).
- [15] *S. Brunauer, P. H. Emmett & E. Teller*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938).
- [16] *S. Matsushita & T. Nakata*, J. chem. Phys. **32**, 982 (1960).
- [17] *S. Matsushita & T. Nakata*, J. chem. Phys. **36**, 665 (1962); *F. Bozon-Verduraz*, J. Catal. **18**, 12 (1970).
- [18] *S. Tolkdorf*, J. phys. Chemistry **132**, 161 (1928); *R. Arneth*, Z. Physik **155**, 594 (1959).
- [19] *F. Schweizer*, unveröffentlichte Resultate.
- [20] *J. H. Taylor & C. H. Amberg*, Canad. J. Chemistry **39**, 535 (1961).
- [21] *T. Morimoto, M. Nagao & M. Hirata*, Kolloid Z. und Z. Polymere **225**, 29 (1968).
- [22] *R. Giovanoli, H. R. Oswald & W. Feitknecht*, J. Microscopie **4**, 711 (1965).
- [23] *R. Giovanoli*, J. Microscopie **6**, 261 (1967); *K. Hauffe*, persönliche Mitteilung.
- [24] *L. J. Bellamy & J. Owen*, Spectrochim. Acta **25A**, 329 (1969); *W. C. Hamilton & J. A. Ibers*, «Hydrogen Bondings in Solids», Verlag Benjamin, New York 1968; *E. Hartert & O. Glemser*, Z. Elektrochem. **60**, 746 (1956); *E. Schwarzmann*, Z. anorg. allg. Chem. **317**, 176 (1962); *O. Glemser & E. Hartert*, Z. anorg. allg. Chem. **283**, 111 (1956); *E. R. Lippincott & R. Schroeder*, J. chem. Physics **23**, 1099 (1955).
- [25] *H. Strunz & R. Meldau*, Heidelberger Beiträge Min. u. Petro. **2**, 216 (1950).
- [26] *H. R. Basila*, Appl. Spectroscopy Rev. **1**, 289 (1968).
- [27] «Handbook of Chemistry and Physics», S. 2595, Chem. Rubber Publ. Cleveland, Ohio, USA, 44. Ed. 1963.
- [28] *S. Gál*, «Die Methodik der Wasserdampf-Sorptions-Messungen», S. 37, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- [29] *L. B. Rockland*, Anal. Chemistry **32**, 1375 (1960).

## 128. Dérivés C-glycosyliques. VII<sup>1)</sup>. Synthèse et réactions de nitrones dérivées de sucres

Communication préliminaire<sup>2)</sup>

par **J. M. J. Tronchet** et **Melle E. Mihaly**

Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université,  
10, Bd d'Yvoy, 1205 Genève

(2 V 1972)

*Summary.* The syntheses of three types of sugar nitrones (aldonitronone, ketonitronone and  $\alpha$ - $\beta$  unsaturated aldonitronone) are described. On 1,3-dipolar cycloaddition with phenylacetylene, the aldonitronone gave two  $\Delta_4$ -isoxazolines epimeric at the new asymmetric carbon, while the same reaction on the ketonitronone led to a *spiro*- $\Delta_4$ -isoxazoline. The reaction of these nitrones with carbon nucleophiles like phenylethynylmagnesium bromide constitutes a novel chain-extension reaction in carbohydrate chemistry.

Dans des communications antérieures [1–6], nous avons décrit la synthèse de dérivés C-glycosyliques portant comme aglycone un hétérocycle: pyrazole,  $\Delta_2$ -pyrazoline, isoxazole,  $\Delta_2$ -isoxazoline ou furoxanne. Ces différents composés avaient été

<sup>1)</sup> Suite de la série C-glycosides. Pour la communication précédente, cf. [1].

<sup>2)</sup> Une communication plus détaillée est destinée à paraître dans cette revue.