

Über den Nachweis von frühzeitigen, subtilen Veränderungen der Festkörperoberfläche am Beispiel des V_2O_5

Kurze Mitteilung

Von

Alfons Krause und S. Zieliński

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 12. Februar 1964)

Der Nachweis subtiler und möglichst frühzeitiger Veränderungen der Festkörperoberfläche ist für den Chemiker und Physiker gleichermaßen von Interesse. Auch in der Industrie ist die Frage, inwieweit der lagernde Festkörper, beispielsweise der Katalysator, sich verändert, stets aktuell, da damit in der Regel dessen Aktivität absinkt. Wir hatten unlängst feststellen können, daß beim festen röntgenamorphen Eisen-(III)-hydroxyd schon nach Ablauf von 4 Tagen die ersten Anzeichen von Veränderungen erkennbar sind¹. Weitere Untersuchungen betrafen das γ - Al_2O_3 , dessen erste Veränderungen nach 10 Tagen sich bemerkbar machten². Gute Dienste leisteten dabei entsprechende katalytische Redox-Reaktionen, insbesondere die peroxydatische Entfärbung (Oxydation) des Indigocarmins, das mit zu den empfindlichsten Substraten auf diesem Arbeitsgebiet gehört. Auch das V_2O_5 wurde nach dieser Methode geprüft. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, zeigt die aktive Oberfläche des V_2O_5 bereits vor Ablauf einer Woche deutliche Veränderungen, die sich mit der Zeit noch weiter vertiefen. Das für die Untersuchungen erforderliche V_2O_5 wurde durch Erhitzen von NH_4VO_3 bei 480° bis zur Gewichtskonstanz gewonnen. Das abgekühlte Präparat wird schnell gepulvert, durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm) gesiebt und in einem Schliffglas aufbewahrt. Zwecks Prüfung der peroxydatischen Indigocarminentfärbung versetzt man 10 mg V_2O_5 verschiedenen Alters mit 50 cm^3 0,6proz. H_2O_2 und 10 cm^3 Indigocarminlösung (= 3,3 mg

¹ A. Krause und J. Lezuchowska, Kolloid-Z. **181**, 69 (1962).

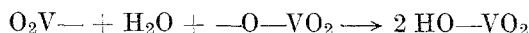
² A. Krause und S. Zieliński, Naturwissensch. **50**, 567 (1963).

Farbstoff) in der angegebenen Reihenfolge bei 37°. Das Reaktionsgemisch verbleibt nach einmaligem, gründlichem Umschwenken ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37° zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit.

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° an 10 mg V₂O₅ verschiedenen Alters

V ₂ O ₅ , Alter in Tagen	0	6	15	60	180	Blindprobe
Entfärbungszeit (in Min.)	110	120	130	145	160	580

Um den Aktivitätsschwund des alternden V₂O₅ zu erklären, ist vor allem zu berücksichtigen, daß das bei 480° thermisch behandelte Präparat hygroskopisch ist. So betrug der Wassergehalt trotz Aufbewahrung im Schliffglas nach 6 Tagen 0,2% H₂O, nach 180 Tagen 2,5% H₂O. Es findet demnach mit der Zeit eine leichte Wasserdampfvergiftung statt, wodurch die aktiven Zentren, die Radikale³, an denen sonst die Indigocarminentfärbung nebst H₂O₂-Zerfall ausgelöst wird⁴, teilweise blockiert werden:



Anmerkung: O₂V— ist ein Donatorradikal, O₂V—O— ein Akzeptorradikal³.

Weitere Versuche sind im Gange.

³ A. Krause, Z. physikal. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).

⁴ A. Krause und M. Blawacka, Naturwissensch. **49**, 104 (1962).