

# Metalloxide mit großer Oberfläche durch Tieftemperatur-Vorbehandlung ihrer Stammprodukte

Von

**Alfons Krause** und **Irena Plura**  
mitbearbeitet von **L. Lomozik**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 26. Juni 1965)

Basisches Magnesiumcarbonat und basisches Zinkcarbonat erlangen nach Tieftemperaturbehandlung mit flüssiger Luft eine bedeutend größere Oberfläche, die auch bei den betr. oxidischen Abkömmlingen nach ihrer thermischen Beanspruchung bei 800° bestehen bleibt. Ebenfalls tieftemperaturempfindlich ist das dunkelbraune röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxid (Orthohydroxid), während das topochemische röntgenamorphe und ziegelfarbige Eisen(III)-hydroxid (Iso-Orthohydroxid) sowie ein daraus gewonnenes hellgelbes  $\alpha$ -FeOOH, die schon von sich aus oberflächen- groß sind, sich in dieser Hinsicht als indifferent erwiesen. Die aus den verschiedenen Eisen(III)-hydroxiden bei 800° gewonnenen  $\alpha$ -Oxide hatten eine sehr differente scheinbare Dichte bzw. Oberfläche.

Es wurde schon früher beobachtet<sup>1</sup>, daß das dunkelbraune, dem Analytiker geläufige Eisen(III)-hydroxidgel (Orthohydroxid) bei Behandlung mit flüssiger Luft seine Oberfläche beträchtlich vergrößert und seine Farbe derart verändert (erhellte), daß es an das ziegelfarbige und oberflächengrößere Iso-Orthohydroxid erinnert, welches seiner Herkunft nach ein topochemisches röntgenamorphes Eisen(III)-hydroxid ist<sup>2</sup>. Trotzdem sollte auch noch dieses einer Tieftemperaturbehandlung unterzogen werden, die ferner noch das  $\alpha$ -FeOOH sowie die basischen Carbonate des Magnesiums und Zinks umfaßte. Wir verfolgen dabei das Ziel, durch thermische Behandlung solcher oberflächengrößeren Stammprodukte

<sup>1</sup> A. Krause und G. Olejnik, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **30**, 1095 (1956).

<sup>2</sup> A. Krause und I. Garbaczówna, Z. anorg. allgem. Chem. **211**, 296 (1933)

auch oberflächengroße Metalloxide zu gewinnen, worüber im folgenden berichtet wird.

### Experimenteller Teil

Für die vorliegenden Versuche wurden die folgenden Verbindungen benötigt:

1. Röntgenamorphes Eisen(III)-hydroxid, das man aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit überschüssigem (25proz.)  $\text{NH}_3$  bei  $18^\circ$  schnell fällt und gründlich auswäscht.

2. Das topochemische röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxid (Iso-Ortho-hydroxid) bildet sich nach einer bereits früher angegebenen Vorschrift<sup>2</sup> durch Ammoniakbehandlung eines hellgelben basischen Eisen(III)-sulfatgels, das ein spontanes Koagulationsprodukt eines dunkelroten Hydrosols ist, das beim Versetzen einer  $\text{FeSO}_4$ -Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufkommt. Das Iso-Orthohydroxidgel ist ziegelfarbig und nicht voluminös.

3. Beim Aufbewahren des letzteren in  $n$ -NaOH bei  $18^\circ$  entsteht nach 10täg. Alterung das  $\alpha$ - $\text{FeOOH}^2$ , welches durch seine lebhaft gelbe Farbe auffällt.

4. Zwecks Herstellung des basischen Magnesiumcarbonats  $3 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  versetzt man eine  $\text{MgSO}_4$ -Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung im Mol. Verh. 1:1,1 und kocht das Reaktionsgemisch 15 Min. lang. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wird bei  $70^\circ$  getrocknet und nach dem Abkühlen durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,125 mm) gesiebt, was auch bei den Präparaten 1—3 der Fall war, die hierfür nach Lufttrocknung bei Raumtemp. verwendet wurden.

5. Basisches Zinkcarbonat,  $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$ , wurde durch langsames Eingießen einer  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung in kochende  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung im Mol. Verh. 1:1,1 ausgefällt, 15 Min. lang gekocht, ausgewaschen, bei  $50^\circ$  getrocknet sodann gepulvert und schließlich wie Präparat 4 gesiebt.

Auch das bei tiefer Temperatur behandelte (*Tt.*) bas. Zinkcarbonat wurde letzten Endes bei  $50^\circ$  getrocknet, da nur so ein direkter Vergleich mit dem entsprechenden, nicht eingefrorenen (*gw.*)-Präparat möglich war. Für die Präparate 1—4 (*Tt.* und *gw.*) sind die jedesmal dort genannten Trocknungstemperaturen maßgebend. Zunächst aber müssen die unter 1—5 zitierten Verbindungen (auch Stammprodukte genannt), wenn man ihre *Tt.*-Partner erhalten will, in Gelform bereitgestellt werden, ehe man sie mit flüssiger Luft übergießt. Trockengele sind nämlich dafür wenig empfindlich, während das in den feuchten Gelen vorhandene osmotische und kapillare Wasser nach dem Einfrieren eine Sprengwirkung ausübt, die gegebenenfalls mit einer Vergrößerung der Oberfläche endet.

Aus den *gw.*- und *Tt.*-Präparaten wurden nach ihrer Trocknung bei entsprechenden Temperaturen (s. oben) die betr. Oxide durch Glühen bei  $800^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz gewonnen.

Sämtliche Präparate wurden analysiert, ihre Röntgenogramme aufgenommen sowie ihre scheinbaren Dichten bestimmt.

## Ergebnisse

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist die scheinbare Dichte der *Tt.*-behandelten basischen Carbonate des Magnesiums und Zinks trotz praktisch unveränderter chemischen Zusammensetzung und unveränderter Röntgenogramme viel kleiner als die der gewöhnlichen (nicht eingefrorenen) (*gw.*)-Präparate, wobei die *Tt.*-Zinkverbindung mit einer fast auf die Hälfte verminderten scheinbaren Dichte an erster Stelle steht, was auf einen bedeutenden Zuwachs der Oberfläche hindeutet. Auch das *Tt.*-Eisen(III)-hydroxid verändert sich entsprechend, indem seine Oberfläche sich der

Tabelle 1. Kurze Charakteristik der nachstehenden, mit flüssiger Luft behandelten (*Tt.*)-Verbindungen. Die nicht eingefrorenen sind mit (*gw.*) bezeichnet

Nr.	Untersuchtes Präparat	% H <sub>2</sub> O	Scheinbare Dichte (relativ)	Scheinbare Dichte der Oxide (800°) g/cm <sup>3</sup>
1	Eisen(III)-hydroxid ( <i>gw.</i> )	30,1	1	1,53
2	Nr. 1 ( <i>Tt.</i> )	31,2	0,70	1,20
3	Topochemisches Eisen(III)-hydroxid ( <i>gw.</i> )	31,9	0,71	0,84
4	Nr. 3 ( <i>Tt.</i> )	32,1	0,71	—
5	$\alpha$ -FeOOH ( <i>gw.</i> )	18,5	0,42	1,13
6	Nr. 5 ( <i>Tt.</i> )	18,8	0,44	0,98
7	Basisches Mg-carbonat ( <i>gw.</i> )	20,4	0,47	0,43
8	Nr. 7 ( <i>Tt.</i> )	20,2	0,43	0,34
9	Basisches Zn-carbonat ( <i>gw.</i> )	9,7	0,61	1,15
10	Nr. 9 ( <i>Tt.</i> )	11,0	0,32	0,43

des topochemischen Eisen(III)-hydroxids (Iso-Orthohydroxid) nähert<sup>1</sup>. Dagegen konnte beim letzteren nach *Tt.*-Behandlung die Oberfläche nicht weiter vergrößert werden, so daß anzunehmen ist, daß mit dem Iso-Orthohydroxid die größtmögliche Oberfläche eines Eisen(III)-Hydroxids erreicht ist. Wahrscheinlich hat das topochemische Iso-Orthohydroxid nur wenig kapillares Wasser, so daß auch die durch die niedrige Temperatur sonst hervorgerufene Sprengwirkung unterbleibt. Diese ist übrigens auch akustisch sehr deutlich und wird von detonationsähnlichen Geräuschen begleitet, die jedoch fast gänzlich fehlen, wenn die Oberfläche des *Tt.*-behandelten Präparats nicht zunimmt.

Zu solchen tieftemperatur-unempfindlichen Eisen(III)-hydroxiden gehört auch das  $\alpha$ -FeOOH, das schon unbehandelt, ähnlich wie das Iso-Orthohydroxid, über eine relativ große Oberfläche verfügt (Tab. 1) und topochemischer, ja sogar doppelt topochemischer Herkunft ist. Sein Oxid gehört daher zu den oberflächengrößeren, obwohl es lange nicht so gut ist wie der oxidische Abkömmling des Iso-Orthohydroxids, nach dessen Glühen bei 800° ein ziemlich rotstichiges  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht, das unter den vorliegen-

den Eisen(III)-oxiden die verhältnismäßig größte Oberfläche besitzt. Es unterscheidet sich diametral von dem oxidischen Derivat des gewöhnlichen (nicht eingefrorenen) röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxids, das mit seiner relativ kleinsten Oberfläche am Ende dieser Reihe steht (Tab. 1). Sämtliche bei 800° thermisch behandelten Eisen(III)-oxide zeigten scharf die Röntgeninterferenzen des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trotz bedeutender Unterschiede in der Farbe, die zwischen rotstichigen und dunkelbraunen bis zu violetten Tönen variiert, die um so dunkler ausfallen, je oberflächenkleiner das  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist.

Auch die aus den betr. (eingefrorenen) basischen Carbonaten bei 800° gewonnenen Oxide des Magnesiums und des Zinks entsprechen mit ihrer recht großen Oberfläche durchaus den Erwartungen. Das betrifft besonders das Zinkoxid.

Diese Untersuchungen, deren praktische Bedeutung auf der Hand liegt, sind ein Ausschnitt einer größeren Versuchsreihe, die ganz allgemein das Ziel verfolgt, oberflächengroße Metalloxide herzustellen. Man wird zu diesem Zweck den Umständen nach verschiedene Methoden heranziehen müssen, deren Aufgabe es ist, bestimmte Metallhydroxide oder andere hierzu geeignete Stammprodukte präparativ entsprechend vorzubereiten. Wie erst kürzlich berichtet wurde, können in dieser Hinsicht die stöchiometrisch gefällten Metallhydroxide gute Dienste leisten<sup>3</sup>. Kurz angeschnitten wurde in diesem Zusammenhang eine zweite Methode, die über topochemische Metallhydroxide zu oberflächengroßen Oxiden führt<sup>2,4</sup>. Die dritte Methode, zu der vor allem in dieser Abhandlung Stellung genommen wurde, betrifft die Tieftemperaturbehandlung der Stammprodukte, aus welchen man die betr. Oxide bei höheren Glühtemperaturen gewinnen kann. Man wird für jeden Einzelfall eine sorgfältige Auswahl unter den drei genannten Methoden treffen und der einen oder der anderen den Vorrang geben müssen, was natürlich nur auf experimenteller Grundlage geschehen kann, womit aber oft sehr eingehende Untersuchungen notwendig werden.

Bei Abschluß dieser Arbeit wurde die unerwartete Beobachtung gemacht, daß es bei der Tieftemperaturbehandlung eines Hydroxids nicht einerlei ist, ob man dieses mit flüssiger Luft übergießt oder das in einem Probierglas befindliche Gel einfrieren läßt, ohne daß es mit der flüssigen Luft direkt in Berührung kommt. Beim Arbeiten nach der ersten Vorschrift zeigte z. B. das  $\gamma$ -FeOOH-Gel keine Veränderung seiner Oberfläche, während nach dem zweiten Verfahren eine ganz beträchtliche Abnahme der scheinbaren Dichte bzw. eine Vergrößerung der  $\gamma$ -FeOOH-Oberfläche zu

<sup>3</sup> A. Krause und L. Wachowski, Mh. Chem. **96**, 474 (1965).

<sup>4</sup> A. Krause und J. Lezuchowska, Naturwissensch. **50**, 440 (1963); A. Krause, S. Zieliński und W. Skupinowa, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

verzeichnen war. Mit dem letztgenannten Ergebnis werden übrigens unsere früheren Angaben bestätigt<sup>1</sup>.

Schließlich sei noch kurz bemerkt, daß es sich mitunter doch lohnt, ein nach Tieftemperaturbehandlung unverändert (*un.*) gebliebenes Hydroxid weiter zu behandeln, da dabei trotz allem ein Oxid mit größerer Oberfläche herauskommen kann (Tab. 1). Man wird in solchen Fällen sowohl die äußere als auch die innere Oberfläche zu berücksichtigen haben, und möglicherweise gehört ein derartiges *un.*-Hydroxid zu den sog. kompakt-dispersen Stoffen, wobei die Größe der Primär- und Sekundärteilchen eine wichtige Rolle spielt.