

Über die Fähigkeit fester Stoffe, beim bloßen Vermengen miteinander zu reagieren

Kurze Mitteilung

Von

Alfons Krause, F. Domka und B. Marciniak

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 2. September 1968)

Es überrascht einigermaßen, daß zwei Festkörper beim bloßen Vermengen miteinander reagieren können; doch sind schon einige Beispiele vorhanden, die dies unter Beweis stellen. Erstmals wurde im Jahre 1939 beobachtet¹, daß ein zerriebenes Gemenge von γ -FeOOH und CuO deutliche Anzeichen einer gegenseitigen chemischen Beeinflussung zeigt. Das beruht offenbar darauf, daß die mögliche Cu-Ferritbildung mit dem Entstehen von neuen aktiven Zentren bzw. eines aktiven Zwischenzustands an der Phasengrenzfläche der beiden Partner eingeleitet wird. Später wurden dann Gemenge von verschiedenen amphoteren Metallhydroxiden geprüft, die nach einer leichten Zerreibung in vielen Fällen ebenfalls zu einem positivem Ergebnis führten².

Bei den vorliegenden Untersuchungen sollte von einer, wenn auch geringen Kaltbearbeitung (Zerreibung) der Hydroxidgemische abgesehen und nur nach bloßem Vermengen derselben weiter verfahren werden. Dieses Thema hat offenbar allgemeinere Bedeutung und dürfte sowohl anorganische als auch organische Festkörper betreffen, doch steht die systematische Bearbeitung des Problems noch aus. Dabei hat letzteres sicher auch praktische Bedeutung.

Man denke z. B. an die verschiedenen, angeblich koindifferenten Gemische pharmazeutischer Präparate, was bisher — im Sinne der hier vertretenen These — noch nicht geprüft wurde. Wir hatten unlängst die Gelegenheit,

¹ A. Krause, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **19**, 29 (1939).

² A. Krause, *ibid.* **29**, 201 (1955).

synthetische männliche (*m.*) und weibliche (*w.*) Sexualhormone zu untersuchen³. Dabei zeigte sich, daß (*m.*), das über eine gewisse katalytische Wirksamkeit verfügt, durch das mechanisch beigemengte, völlig inaktive (*w.*) deutlich aktiviert wird, was immerhin bemerkenswert ist. Der Chemiker ist daran interessiert, die gegenseitige chemische Beeinflussung von (*m.*) und (*w.*) sowie auch anderer vermengter Stoffe rein strukturchemisch zu erklären, doch dürften primär auch biologische Veränderungen mit einem derart primitiven Elektronenaustausch beginnen.

Um die genannte subtile Wechselwirkung von vermengten Festkörpern zu erfassen, bedient man sich am besten katalytischer Methoden. Früher verwendete man hierfür den H_2O_2 -Zerfall sowie die peroxidatische HCOOH -Oxidation². Es empfiehlt sich jedoch, vom Indigocarmin Gebrauch zu machen, das mit zu den empfindlichsten Substraten im Bereich dieser Untersuchungen gehört, mit dessen Hilfe z. B. kürzlich der Nachweis von 10^{-8} g H_2O_2 in einer Verdünnung von $1:5,4 \cdot 10^9$ gelang⁴. Auch bei den nachstehenden (neuen) Versuchen, die mit mechanischen (nicht zerriebenen) Gemengen von $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Co}(\text{OH})_2 + \gamma\text{-FeOOH}$ durchgeführt wurden, benutzten wir das Indigocarmin.

Zu diesem Zweck vermengten wir $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ sowie $\text{Co}(\text{OH})_2 + \gamma\text{-FeOOH}$ im Gewichtsverhältnis 1:20 (Probe A_1 bzw. A_2) sowie im Gewichtsverhältnis 1:2 (Probe B_1 bzw. B_2). Je 0,05 g jeder dieser vier lufttrockenen Mischungen (A_1 , A_2 , B_1 , B_2) wurde mit 50 cm^3 0,6proz. H_2O_2 sowie mit 10 cm^3 Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37° versetzt. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37° . Nach dem gleichen Verfahren wurden auch die in den Gemengen vorhandenen Einzelpartner getrennt untersucht, und zwar 0,0024 g $\text{Co}(\text{OH})_2$ und 0,0476 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. 0,0476 g $\gamma\text{-FeOOH}$ der Probe A_1 bzw. A_2 , sowie 0,0166 g $\text{Co}(\text{OH})_2$ und 0,0333 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder 0,033 g $\gamma\text{-FeOOH}$, die an den B_1 - und B_2 -Gemengen beteiligt waren. Das verwendete Kobalhydroxid, das ursprünglich aus $\text{Co}(\text{II})$ -Salzlösung mit einem leichten NaOH -Überschuß gefällt wurde, war ein vierjähriges Trockengel, das weitgehend gealtert und dunkelfarbig war (Wassergehalt 27% H_2O). Das Al -Oxidhydrat war ein aus Al -sulfatlösung mit NH_3 -Überschuß bei Raumtemp. gewonnenes Präparat, das luftgetrocknet rund 42% H_2O enthielt. Das $\gamma\text{-FeOOH}$ (lufttrocken 17% H_2O) wurde durch Behandlung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit einem kräftigen Luftstrom hergestellt, und zwar gleich nach seiner Fällung aus FeSO_4 -Lösung mit einem sehr geringen NH_3 -Überschuß⁵. Sämtliche Präparate waren durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,16 mm) gesiebt.

Wie aus den Angaben in Tab. 1 hervorgeht, ist nirgends ein arithmetisches Mittel aus den katalytischen Einzelwirkungen der Hydroxide im Vergleich mit den betr. Gemischen vorhanden. Daraus folgt ohne weiteres,

³ A. Krause und B. Marciniak, *Sci. Pharm.* [Wien] **35**, 193 (1967).

⁴ A. Krause und J. Stawek, *Mh. Chem.* **99**, 1494 (1968).

⁵ A. Krause, *poln. Pat.* 34 471 (1951).

daß die vermengten Hydroxide einer Oberflächenreaktion unterliegen. In dieser Hinsicht ist das γ -FeOOH + Co(OH)₂-Gemenge reaktiver als das von Al(OH)₃ + Co(OH)₂.

Tabelle 1. Peroxidatische Indigocarminentfärbung bei 37° an 0,05 g Hydroxidgemischen von Co(OH)₂ + Al(OH)₃ und Co(OH)₂ + γ -FeOOH im Mengenverhältnis 1:20 (A₁ und A₂) sowie 1:2 (B₁ und B₂). Angegeben ist die Entfärbungszeit in Minuten

A₁	A₂	Co(OH) ₂ allein	Al(OH) ₃ allein	γ -FeOOH allein
1700	160	2900	1800	590
B₁	B₂	Co(OH) ₂ allein	Al(OH) ₃ allein	γ -FeOOH allein
1260	215	2050	1900	750