

### 218. Lothar Wöhler und S. Streicher: Über Messung relativer Oberflächenenergie am Iridiumtrichlorid.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Mai 1913.)

Iridiummetall wird bei 600° schnell und quantitativ chloriert<sup>1)</sup>. Erhitzt man einen Teil des dunkelolivgrünen Produktes viele Stunden auf diese oder wenig höhere Temperatur, so findet man nachher seine Chlortension = 1 Atm. bei 763° und findet, daß es im Chlorstrome bei 760° noch kein Chlor abgibt. Der andere nicht gesinterte Teil Trichlorid gab dagegen bereits in Versuchen bei 670, 690, 700, 750 oder 760° Chlor ab, bis zu jeweils konstant bleibender, aber wechselnder Zusammensetzung zwischen  $\text{IrCl}_3$  und  $\text{IrCl}_2$ , wobei das Produkt zugleich gelbrot wird. Zum kleinen Teil war diese Dissoziation über  $\text{IrCl}_2$  und  $\text{IrCl}$  hinaus sogar bis zu glänzenden Metallfitterchen erfolgt, wie durch Analyse des Ausgeschlämmten in mehreren Versuchen<sup>2)</sup> sich ergab. Daraus folgt, daß das primäre dunkelolivgrüne Trichlorid eine höhere Chlortension hat als das gesinterte. Dazu ist aus früheren Versuchen bekannt, daß Sinterungsvorgänge die Reaktion stark verzögern, woraus sich die mangelhafte Wiederaufchlorierung der entstandenen niederen Chloride und besonders der Metallfitter — eine Pseudomorphose nach kristallisiertem Chlorid — zu gesintertem Trichlorid erklärt.

Ferner wurde beobachtet, daß durch Chlorierung von Metall verschiedener Oberfläche bei 600° verschiedenfarbige Modifikationen zu erhalten sind, deren wir drei unterscheiden wollen, wenn auch alle möglichen Zwischenfarben auftreten. Ein sehr stark gesintertes Metallpulver, auf 900° zuvor erhitzt, erzeugt bei 600° braunes Chlorid. Das aus diesem durch Reduktion in Wasserstoff bei niedriger Temperatur erhaltene Metall, oder auch Metall, wie es durch mehrfache Reduktion nach jeweiliger Chlorierung bei 700° entsteht, erzeugt bei 600° gelbes Chlorid. Das nach der Reduktion aus diesem gelben Chlorid gewonnene Chlorierungsprodukt bei 600° ist aber dunkelgrün. Es ist am feinsten verteilt, erscheint gleichsam aufgelockert in seinem Agglomerationsgefüge durch die mehrfache wechselweise Chlorierung und Reduktion, und man kann auf diesem Wege, wie nebenher bemerkt sei, allgemein leicht zu oberflächenreichem Metall, Chlorid und auch Oxyd gelangen.

<sup>1)</sup> B. 46, 1582 [1913].

<sup>2)</sup> Analysenbelege in Streichers Dissert. S. 26, Darmstadt 1913.

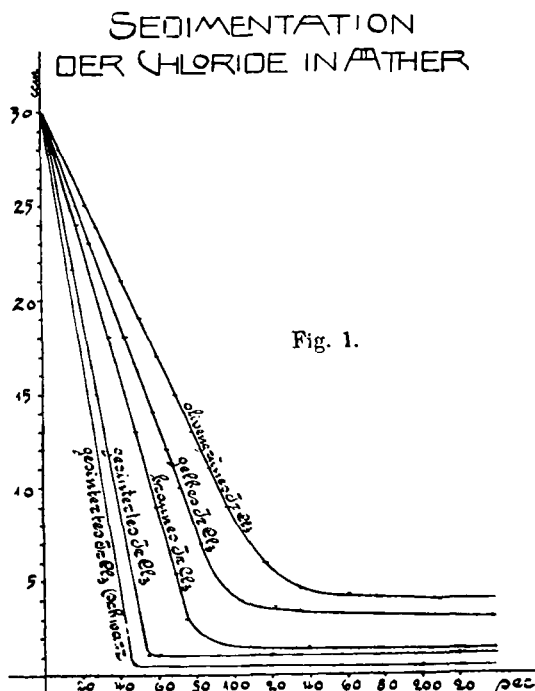
So entsteht aus dem dunkelgrünen Trichlorid bei 600° in Sauerstoff schnell und vollkommen rein in besonders voluminöser Form das blauschwarze Iridiumdioxyd, das aus Metall direkt nicht quantitativ und nur in gesinterter Form erhalten wird, zur Herstellung auf nassem Wege aber sehr umständlicher Arbeitsweise bedarf.

Ferner bilden sich aus silberweißem Metall durch diese wechselweise Operation allmählich alle Farbenübergänge zu grauem Schwamm und schließlich zu tiefschwarzem, dem obigen Oxyd ähnlichen Metallmohr, gleichsam Oberflächen-Pseudomorphosen nach dem Chloride.

Der Metall- und Chlorgehalt der drei Modifikationen ist nach je 2—3 Analysen<sup>1)</sup> übereinstimmend der gleiche, entsprechend  $\text{IrCl}_3$ .

Demgemäß wird Metall aus dunkelgrünem Trichlorid auch viel schneller wieder chloriert als gesintertes Metall. Der relative Unterschied der Modifikationen in der Verteilung, d. h. in der Oberfläche, wurde verglichen durch Zeitbestimmungen der Sedimentation in Äther bei Anwendung gleicher Mengen von je 1 g. Die Zeitkurven der abgesetzten Substanzhöhen zeigen in dem Diagramm (Fig. 1) deutlich das Resultat, das in Übereinstimmung steht mit dem konstanten schließlichen Volumen des abgesetzten Chlorids. Durch Multiplikation des Endvolumens mit dem spezifischen Gewicht erhält man das Zerteilungsverhältnis, das Vielfache, um welches das

Eigenvolumen durch die Poren gewachsen ist<sup>2)</sup>. Auch danach hat das dunkelgrüne die feinste Verteilung, es folgt das gelbe, das braune,



<sup>1)</sup> s. Dissertation Streicher.

<sup>2)</sup> L. Wöhler, Ph. Ch. 62, 660 [1908].

darauf ein aus Metall bei 730° gewonnenes gesintertes Produkt, schließlich ein grobkristallines von fast schwarzem Aussehen, das durch sehr rasches partiell zersetzendes Erhitzen von olivgrünem Chlorid besonders stark gesintert war. Die gleiche Reihenfolge zeigt die relative Oberflächenbestimmung durch Adsorptionsmessungen von Methylenblau<sup>1)</sup>, wie sie ähnlich von dem einen von uns<sup>2)</sup> für katalytische Untersuchungen früher benutzt waren.

Nr.	Trichlorid	Zerteilungs- verhältnis	1 g Trichlorid ads. mg Methylenblau
1.	dunkelolivgrün . . . . .	18.44	28.2
2.	gelb . . . . .	15.64	25.3
3.	braunschwarz . . . . .	7.05	19.55
1.	nach sinterndem Erhitzen . . . . .	—	17.4
4.	IrCl <sub>3</sub> , bei 730° aus Ir dargestellt . . .	5.83	7.4
5.	IrCl <sub>3</sub> , schwarz, rasch gesintert . . .	3.05	keine Adsorption

Auf die Unterschiede im spezifischen Gewicht, das im Muthmannschen Pyknometer bestimmt wurde für Substanz 5 zu 5.380, dagegen für das feinere Pulver der Substanz 3 nur zu 5.310, für 1 nur zu 5.292, kann infolge der ungemein feinen Verteilung dieser letzteren zwei kein Gewicht gelegt werden. Interessant ist, daß die Oberflächenadsorption von Substanz 1 durch mehrstündiges Erhitzen auf 700° ohne wesentliche Zersetzung fast auf die Hälfte zurückgeht.

Die Feststellung der großen Oberflächenunterschiede und die Beobachtung von Differenzen der Chlortension bei den verschiedenen Modifikationen ließ eine Messung der Oberflächenenergie erhoffen durch Chlortensions-Bestimmungen mit den verschiedenfarbigen Modifikationen. Daß mit der Oberflächenveränderung Farbenwechsel eintreten kann, weiß man vom Quecksilberoxyd<sup>3)</sup> und Eisenoxyd<sup>4)</sup>. Der Sintervorgang, durch Bildung größerer Stoffkörnchen aus kleineren infolge Agglomeration oder Krystallisation, ist einsinnig, nicht reversibel. Als Modifikationen sind die verschiedenen Substanzen daher nur in dem Sinne zu bezeichnen, daß es gleichteilige Stoffe verschiedenen Energiegehalts<sup>5)</sup> sind, und die gesinterte Oberflächenmodifikation muß infolge des geringeren Energieinhalts geringere Chlortension zeigen.

<sup>1)</sup> Ausführung s. in Streichers Dissertation.

<sup>2)</sup> L. Wöhler, Ph. Ch. **62**, 660 [1908].

<sup>3)</sup> Wi. Ostwald, Ph. Ch. **17**, 138; **18**, 159; **34**, 495.

<sup>4)</sup> L. Wöhler, Z. Ang. **21**, 481 [1908].

<sup>5)</sup> Hulett, Ph. Ch. **37**, 385 [1901].

So wurde die Druckkurve I des Diagramms (Fig. 2) bei konstantem Volumen mit stark gesintertem Trichlorid erhalten, II und III sind diejenigen des Di- und Monochlorids. Höher liegt bereits Kurve Ia, die durch rasches Erhitzen der ungesinterten gleichen Substanz erhalten wurde, und (extrapoliert) schon bei  $725^{\circ}$  statt bei  $763^{\circ}$  eine Atm. erreicht. Die 16 Punkte dieser Kurve sind von beiden Seiten erreicht und daher Gleichgewichte. Temperaturerhöhung auf  $727^{\circ}$  aber brachte danach Reaktionslosigkeit der »totgesinterten« Substanz hervor — der Druck blieb 3 Stunden konstant, ohne auf Temperaturerniedrigung zu reagieren —, während weitere starke Erhöhung auf  $748^{\circ}$  den Druck mit 570 mm in die Kurve I fallen ließ, so daß die Substanz freiwillig ihre anfänglichen Gleichgewichtsdrucke (Gleichgewicht während der kurzen Beobachtungszeit) zu anderem Gleichgewichte erniedrigte.



Fig. 2.

Dem Auge sichtbar wurde in einem Versuche diese freiwillige kontinuierliche Umwandlung gemacht durch rasches Erhitzen der Substanz im Vakuum auf  $694^{\circ}$ , wodurch der Druck mit der Temperatur sehr rasch stieg auf 331 mm, um von da ab trotz weiteren Temperaturanstiegs auf  $697^{\circ}$  (20 Stunden dann konstant) langsam, aber kontinuierlich zurückzugehen bis auf 228 mm, ohne damit schon Gleichgewicht erreicht zu haben. Bei nunmehriger weiterer Erhöhung der Temperatur aber auf  $724$ — $740^{\circ}$  stellten sich wieder die niederen Drucke der Kurve I ein.

Erneute Chlorierung der teilweise zersetzten Substanz im Chlorstrom bei  $700^{\circ}$  hatte keine Druckerhöhung zur Folge, der Druck blieb unverändert niedrig auf Kurve I. Die Substanzen waren durch das Erhitzen heller geworden, gelb bis rotbraun, und sichtbar kristallisiert.

Diese einsinnige Eigenschaftsänderung des Chlorids während der Erhitzung ähnelt der freiwilligen kontinuierlichen Druckverminderung,

wie sie von dem einen von uns<sup>1)</sup> früher beobachtet wurde an den Oxyden des Palladiums, Kupfers, Iridiums und besonders des Platins. Sie wurde mit weiteren Erscheinungen, die keine andere Deutung zulassen<sup>2)</sup>, als langsame Bildung fester Lösungen beim Palladiumoxydul und Kupferoxyd aufgefaßt; beim  $\text{IrO}_2$  und  $\text{PtO}$ , wo sie enorme Beträge annahmen, wurde sie durch Zersetzung instabiler Oxyde, welche die Substanz enthalten konnte, gedeutet. Nachdem sich beim Chromoxyd neuestens<sup>3)</sup> herausgestellt hat, daß die Energieunterschiede durch freiwillige irreversible Oberflächenänderung, anders als beim roten und gelben Quecksilberoxyd oder dem gelben und violetten Eisenoxyd, so groß sind, daß sie sogar lebhaftes Glüherscheinungen bedingen können, muß von neuem erwogen werden, ob die spontanen Druckrückgänge nicht auch beim Iridiumdioxyd und Platinoxydul durch irreversible freiwillige Sinterung großer Oberflächen bedingt sind, eine Annahme, die wegen der Größe der Druckvermindierungen früher verworfen wurde. Am Kupferoxyd und Palladiumoxyd dagegen wurde die vollkommene Reversibilität des Prozesses, das Charakteristikum der festen Lösung, früher bestätigt gefunden.

Am höchsten liegt, wie nach dem zu Beginn Gesagten zu erwarten war, die Druckkurve des dunkelolivgrünen Trichlorids größter Oberfläche (Kurve Ic), das z. B. bei  $674^\circ$  einen Gleichgewichtsdruck von 499 mm zeigte, während bei  $767^\circ$  wieder Kurve I mit 807 mm erreicht, also Sinterung eingetreten war. Zwischen Kurve Ia und Ic liegt die Kurve braunschwarzen Chlorids (Ib), durch 5 Punkte festgelegt. Bei schneller Temperatursteigerung zeigte auch diese Substanz bei konstant  $712^\circ$  den freiwilligen Druckrückgang von 664 auf 493 mm, um bei  $764^\circ$  mit  $p = 764$  mm wiederum auf Kurve I zu fallen. Die Tension des gelben Trichlorids, bei  $650^\circ$  178 mm, ist von der Kurve Ib kaum verschieden. Bei  $751^\circ$  ist aber auch hier der Druck (577 mm) wieder der der Kurve I.

Alle diese verschiedenfarbigen Oberflächen-Modifikationen<sup>4)</sup> haben also höhere Chlortension als das gesinterte Trichlorid, in das

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. **12**, 783; **15**, 36, Versuch 5; **14**, 99/101, Versuch 2, 4, 6, 9, 11; **15**, 137, Versuch 6 [1909].

<sup>2)</sup> Ebenda **17**, 100 [1911].    <sup>3)</sup> L. Wöbller, Z. Ang. **25**, 2493 [1912].

<sup>4)</sup> Zum Unterschied von Krystall-Modifikationen so genannt, welche durch Raumgitter-Verschiedenheit definiert, durch Molekulargrößen- und Struktur-Differenzen verursacht, durch sprunghafte Änderung der Eigenschaften charakterisiert sind. Modifikationen scheinbar amorpher Stoffe, d. h. kryptokrystalliner, zählen nicht zu diesen letzteren, wie die wirklich amorphen

sie sämtlich bei genügend intensivem und langem Erhitzen übergehen. Die gemessenen Tensionen zeigen auch deutlich gleiche Reihenfolge mit den relativen Oberflächenmessungen durch Bestimmung der Farbstoff-Adsorptions- und Korngröße, so daß daraus hervorgeht, daß die Tensionsdifferenzen dem Oberflächenenergiewachstums entsprechen und ihn daraus zu berechnen gestatten.

Die aus den gefundenen Tensionskurven für 1 Atm. Druck nach Nernsts Theorem berechnete Wärmetönung findet sich in der Tabelle, aus welcher man ersieht, daß der Unterschied der Oberflächenenergie im Vergleich zum gesinterten Trichlorid 3 Cal. für zwei Molekeln beträgt, doppelt so viel als der Unterschied der in der Zusammensetzung doch sehr verschiedenen Valenzstufen des Trichlorids und Monochlorids.

2 IrCl <sub>3</sub> : Ic.	Ib.	Ia.	I.	2 IrCl <sub>3</sub> : II.	2 IrCl: III.
36.75	37.70	38.21	39.78	40.07	41.13 Cal.
0.95		0.51	1.57	0.29	1.04
3.03				1.35	
Cal.					

Bei den Chloriden des Platins wurden Oberflächenmodifikationen nicht beobachtet; die Eigenschaft des Metalls, besonders stark zu sintern, kommt hier vielleicht auch den Chloriden schon bei der Darstellungstemperatur zu.

**Zusammenfassung.** 1. Die verschiedenfarbigen Trichloride des Iridiums wurden als Oberflächenmodifikationen erkannt, abhängig von der Verteilung des zur Darstellung angewandten Metalls. Die relativen Oberflächen wurden durch Adsorption von Farbstoff und Sedimentation in der Reihenfolge übereinstimmend gefunden.

2. Durch Bestimmung der Chlortensionen wurde ihre Oberflächenenergie im Vergleich zu gesintertem Trichlorid bestimmt und unerwartet groß gefunden, größer als der Unterschied zwischen den drei Valenzstufen der Chloride beträgt.

Stoffe, sondern sind nur durch Oberflächenenergie von den kristallisierten verschieden, in welche sie durch kontinuierliche Vergrößerung der Kristallkeime meist beim Erwärmen übergehen. Auch das anscheinend amorphe dunkelgrüne IrCl<sub>3</sub> ist danach kryptokristallin, im Einklang mit der freiwilligen Änderung seiner Chlortension.