

289. Robert Fricke, Franz Blaschke und Camillo Schmitt:
Über die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen ein
und derselben Krystallart, I. Mittell.: Verschieden energiereiche Formen
von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 11. Juli 1938.)

I) Nach unseren Versuchen betreffend die chemische Spezifität allotroper krystallisierter Formen ein und desselben Hydroxydes²⁾ und nach unseren bisher gesammelten Erfahrungen betr. Wärmeinhalt und physikalischen Zustand aktiver fester Stoffe³⁾ lag die Frage nahe, ob bei festen Stoffen ein verschiedener physikalischer Zustand auch die Ursache eines verschiedenen chemischen Verhaltens sein kann.

Diese Frage interessierte um so mehr, als aus vielen Beobachtungen im Gebiet der heterogenen Katalyse der Schluß gezogen werden muß, daß an ein und demselben Kontaktstoff verschiedene Arten aktiver Stellen mit ganz verschiedener Adsorptionsspezifität bzw. katalytischer Spezifität existieren können⁴⁾. Das Mengenverhältnis und u. U. sogar die Art dieser Stellen kann für ein und denselben chemisch einheitlichen Kontakt je nach der Darstellungsart verschieden sein.

Als erstes Versuchsobjekt wählten wir aus synthetischem $\alpha\text{-FeOOH}$ bei verschiedenen Temperaturen hergestelltes verschieden aktives $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁵⁾.

Die Darstellungstemperaturen und -zeiten entsprachen denen der Arbeit von R. Fricke u. P. Ackermann⁶⁾. In dieser Arbeit war festgestellt worden, daß man durch vorsichtiges Entwässern von synthetischem $\alpha\text{-FeOOH}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Sorten erhalten kann, deren Wärmeinhalt bis zu rund 5 kcal pro Mol über dem eines in gleicher Weise im Verlauf von 1 Stde. bei 600° gewonnenen Präparates lag. Da letzteres bestimmt noch einen gegenüber höher geglühtem Material vergrößerten Wärmeinhalt hat, war die Erhöhung des Wärmeinhalts des aktivsten Präparates gegenüber dem „Normalzustand“ also sicher noch größer als 5 kcal. Das aktivste Präparat war aus $\alpha\text{-FeOOH}$ in einer Stunde bei 240° gewonnen. Die Darstellungstemperaturen der anderen Präparate waren 300 bzw. 410°.

Als Grund für die Erhöhungen des Wärmeinhalts ergaben sich röntgenographisch in der Hauptsache unregelmäßige Gitterstörungen (eingefrorenen Wärmeschwingungen entsprechend⁷⁾. Teilchengrößenunterschiede, Beimengungen von amorphem Material und Gitterdehnungen kamen, soweit überhaupt, nur in untergeordnetem Maße als Grund für die Vergrößerungen des Wärmeinhaltes in Frage. Eine Untersuchung etwaiger chemischer Unterschiede dieser verschieden aktiven $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Sorten kam also im wesentlichen

¹⁾ XXX. Mittell. über aktive Stoffe von R. Fricke u. Mitarb.; XXIX Mittell., Naturwiss. 26, 429 [1938].

²⁾ vergl. unsere voranstehende LI. Mittell. über Hydroxyde und Oxydhydrate, S. 1731.

³⁾ vergl. unsere früheren Arbeiten über aktive Stoffe.

⁴⁾ G. M. Schwab, „Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik“, J. Springer, Berlin 1931, S. 162 ff. u. S. 184 ff.

⁵⁾ Fricke-Hüttig, „Hydroxyde und Oxydhydrate“, Akad. Verlags-Ges., Leipzig 1937, S. 316 ff. ⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. 40, 630 [1934].

⁷⁾ Betr. verschiedener Arten von Gitterstörungen vergl. R. Fricke, Ztschr. Elektrochem. 44, 291 [1938].

auf die Frage hinaus, ob unregelmäßige Gitterstörungen von Einfluß auf den chemischen Charakter eines festen Körpers sein können.

II) Untersucht wurde wieder, wie in unserer vorangehenden Arbeit, das Verhältnis der basischen zu den sauren Eigenschaften in der Oberfläche des α - Fe_2O_3 durch Bestimmung des Verhältnisses des aus einer Lösung von tertiärem Kaliumphosphat adsorbierten K zu dem gleichzeitig aus derselben Lösung adsorbierten PO_4 . Versuchsmethodik, Versuchstemperatur und analytische Methodik entsprachen vollkommen den in unserer vorangehenden Mitteilung geschilderten. Auch wurden die gleichen Lösungen benutzt, so daß wir die Bezeichnungen der Lösungen (I, II, III, IV und IIa) von dort übernehmen können.

III) Die verschieden aktiven α - Fe_2O_3 -Präparate wurden aus den in der vorangehenden Arbeit charakterisierten Präparaten G 60 und G 60 II durch Entwässern gewonnen. Die je nach Aktivität verschieden stark hygroskopischen Präparate wurden nach der Entwässerung noch heiß in bei 150° getrocknete, ebenfalls noch heiße Steilbrustfläschchen aus Jenaer Geräteglas eingefüllt und in den verschlossenen Fläschchen im Exsiccator aufbewahrt. Die restlichen Glühverluste der Oxyde wurden bei 1100 — 1150° bestimmt. Die Prüfung des Permanganatverbrauchs geschah wie in der vorausgehenden Mitteilung. Die zur Untersuchung gelangenden Präparate waren folgende:

1) G 240: Darstellung aus G 60 in 1 Stde. bei 240° unter strömender, mit konz. H_2SO_4 und festem KOH getrockneter Luft. Kein Permanganatverbrauch^{a)}. Restlicher Glühverlust 5.88%.

2) G 600: Aus G 60 im offenen Platintiegel im elektrischen Tiegelofen in 1 Stde. bei 600° . Kein Permanganatverbrauch^{a)}. Restlicher Glühverlust 0.297%.

3) G II 240: Aus G 60 II in einer Trockenpistole neben kaltem P_2O_5 (pro analysi) bei 240° und einem durchschnittlichen Vakuum von $10^{-3.6}$ mm in 1 Stde. Permanganatverbrauch entsprechend einem fiktiven Gehalt von 0.57% Fe_3O_4 . Der Permanganatverbrauch des Präparates war damit höher als der des Ausgangsmaterials, was offenbar an dem von Schliff und Hahn der Trockenpistole herrührenden Fettdampf lag^{a)}. Glühverlust 3.38%.

4) G II 300: Aus G 60 bei 300° im Platintiegel im elektrischen Tiegelofen in 1 Stde. Permanganatverbrauch entsprechend 0.26% Fe_3O_4 . Glühverlust 2.25%.

5) G II 410: Wie 4), aber bei 410° . Permanganatverbrauch entsprechend 0.26% Fe_3O_4 . Glühverlust 1.66%.

6) G II 600: Wie 4), aber bei 600° . Permanganatverbrauch entsprechend 0.25% Fe_3O_4 . Glühverlust 0.994%.

IV) Die Versuche mit G 240 und G 600 wurden mit je 4 Lösungen (Lösungen I—IV der vorhergehenden Mitteilung) ausgeführt. Die Resultate sind in Tafel 1 wiedergegeben.

Man erkennt aus der Tafel einen starken Abfall des Adsorptionsverhältnisses K/PO_4 beim Übergang von dem hoch aktiven G 240 zu dem im Wärmeinhalt etwa 5 kcal pro Mol tiefer liegenden und ein besser durchgebildetes Gitter, aber nur wenig höhere Primärteilchengrößen^{a)} besitzenden G 600.

^{a)} Der Permanganatverbrauch war damit niedriger als der des Ausgangsmaterials (vergl. die vorangehende Mittel.), was wohl an dem intensiven Luftzutritt während des Erhitzens liegt. Vergl. R. Fricke u. M. Kimmerle, B. 71, 474 [1938].

^{a)} R. Fricke u. M. Kimmerle, l. c.

Tafel 1.

G 240				
Verwandte Lösung	Adsorbierte Menge K in $g \times 10^3$ pro 2 ccm Lösung	Adsorbierte Menge PO_4 in $g \times 10^3$ pro 2 ccm Lösung	Molares Verhältnis der adsorbierten Mengen (K/ PO_4)	pH der Adsorptions- gleichgewichts- lösung
Lösung I	3.906	4.684	2.03	12.15
Lösung II	4.636	5.490	2.05	—
Lösung III	5.135	5.881	2.12	12.32
Lösung IV	5.164	5.668	2.21	12.41
G 600				
Lösung I	1.194	5.545	0.523	12.32
Lösung II	1.239	5.446	0.553	—
Lösung III	1.189	4.302	0.672	12.43
Lösung IV	0.922	2.267	0.988	12.45

Während der Adsorptionsquotient für G 240 fast mit dem des Ausgangsmaterials zusammenfällt (vergl. die vorangehende Abhandlung), beträgt der Quotient für G 600 z. T. nur wenig über ein Viertel dieses Wertes, da bei G 600 die Phosphorsäureadsorptionen mit denen von G 240 noch vergleichbar hoch liegen (Lsg. I—III. Vergl. dazu auch unten), während die Adsorptionen von KOH bei G 600 stark abgefallen sind.

Der Wassergehalt von G 240 (5.88%) deutet zwar an, daß nur nahezu die Hälfte des Präparates in Oxyd übergeführt ist (theoret. Wassergehalt des α -FeOOH 10.14%). Doch wäre auch bei dieser nur teilweisen Überführung in Oxyd in Anbetracht der tiefen Lage des Quotienten für G 600 (Wassergehalt 0.3%) für G 240 bestimmt eine tiefere Lage des Adsorptionsquotienten zu erwarten, wenn das bei 240° entstandene Oxyd chemisch das gleiche Verhalten zeigte wie das bei 600° entstandene, vor allem, wenn man bedenkt, daß für G 240 nach seiner Darstellungsart eine Anreicherung des Oxydes in der Oberfläche zu erwarten ist.

Die sogleich noch zu beschreibenden Versuche an den G II-Präparaten bestätigen den erhaltenen Befund denn auch noch weitergehend. Der gefundene Abfall des Adsorptionsquotienten mit abnehmender Gitterstörung ist gleichbedeutend mit einer Zunahme des basischen Charakters.

Der Gang des Adsorptionsverhältnisses mit der Konzentration der Adsorptionslösung ist weiter bei G 600 ein wesentlich stärkerer als bei G 240.

Bemerkenswert ist ferner (vergl. hierzu auch die vorangehende Mitteil.), daß in den höheren Konzentrationsgebieten die absoluten adsorbierten Mengen mit steigender Konzentration der Adsorptionslösungen abnehmen (Lsg. IV bei G 240 und Lsg. II, III u. IV bei G 600). Das Naheliegendste ist, diese Erscheinung auf eine mit zunehmender Konzentration der Adsorptionslösung verstärkte Alterung im Sinne einer Verminderung der Adsorptionsaktivität der Präparate zurückzuführen. Der Effekt ist auffallenderweise am stärksten ausgesprochen bei G 600. Es steht aber nichts der Annahme im Wege, daß die Alterung in den Oberflächen von G 600 deshalb besonders schnell und intensiv vor sich geht, weil G 600 neben seinen noch schlecht geordneten die meisten gut geordneten Bezirke enthalten muß, welche für die „Ausheilung“ der gestörten Bezirke als Keime wirken.

Daß eine Keimbildung auch für die Alterung Voraussetzung ist, wurde u. a. von R. Fricke u. K. Meyring¹⁰⁾ nachgewiesen und daß in den in oben geschilderter Weise hergestellten aktiven α -Fe₂O₃-Sorten ein statistisches Nebeneinander verschieden gut geordneter Bezirke vorhanden ist, ist nicht nur selbstverständlich, sondern konnte durch den einen von uns zusammen mit H. Pfau an Hand fraktionierter Auflösungen und Abschlammungen direkt bewiesen werden¹¹⁾.

Diese „Ausheilungsalterung“ würde begleitet sein von einer Sammelkrystallisation, die wiederum bei G 600 schneller voranschreiten müßte, weil dieses neben den kleineren etwas mehr als Krystallisationszentren sich auswirkende größere Kryställchen enthält als G 240¹²⁾.

Hauptsächlich in letzterem Sinne wären dann die entsprechenden Befunde unserer vorangehenden Arbeit bezügl. der schnelleren Alterung von G 60 gegenüber R 60 zu deuten: G 60 hat im Mittel die gröberen Teilchen, R 60 aber ist äußerst feinteilig¹³⁾.

Röntgenaufnahmen von G 600 vor und nach dem Schütteln mit der konzentriertesten Lösung zeigten nun aber keine reproduzierbaren Unterschiede in den Linienbreiten und Intensitätsverteilungen der Interferenzen und in Stärke und Gang der diffusen Schwärzung. Erst recht zeigte sich nach dem Schütteln mit der konzentriertesten Lösung keine Auflösung der Debye-Scherrer-Linien in einzelne Pünktchen (Teilchen über 10000 Å!). Nun ist es zwar ohne weiteres möglich, daß die zu der betr. Adsorptionsverminderung gehörige Änderung der Teilchenstruktur röntgenographisch noch nicht leicht sicherzustellen war. Doch gibt der Röntgenbefund Veranlassung, sich andere Erklärungsmöglichkeiten zu überlegen, vor allem, da in der vorangehenden Arbeit gefunden wurde, daß G 60 zwischen 12- und 24-stdg. Schütteln mit der verdünntesten Lösung nicht mehr adsorptiv nachweisbar alterte.

So konnte daran gedacht werden, daß die konzentrierteren Lösungen mehr von den aktiven Anteilen weglösen als die verdünnteren. Aus diesem Grunde wurden Bestimmungen des Fe-Gehalts der Lösungen nach dem Schütteln vorgenommen. Diese ergaben aber nicht die geringste Stütze für die soeben genannte Auffassung.

Weiter konnte an einen Einfluß der in den Präparaten vorhandenen Kieselsäure gedacht werden, etwa in dem Sinne, daß eine etwaige Kieselsäure-Aufnahme der Präparate mit steigender Konzentration der Adsorptionslösung zunahm. Kieselsäurebestimmungen an den Präparaten vor und nach dem Schütteln gaben aber auch hierfür keine Anhaltspunkte. Der SiO₂-Gehalt aller Präparate lag vor und nach dem Schütteln unter 0,2%. Eine Zunahme beim Schütteln war nicht festzustellen. 0,2% sind außerdem im Verhältnis zu den großen Oberflächen der betr. Präparate eine sehr geringe Menge. Denn nach den Teilchengrößenbestimmungen von Fricke u. Ackermann⁶⁾ hat G 600 eine molekulare Oberfläche von ~9300 m² und G 240 eine solche von ~12700 m². Wie eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, brauchte man zur Vergiftung solcher Oberflächen mindestens eine Zehnerpotenz mehr SiO₂. Dementsprechend wurden von K und PO₄ durchweg auch ein viel höherer Prozentgehalt adsorbiert.

Es bleibt also schließlich als Erklärung doch nur die Alterung, ohne daß wir diese Erklärung als sicher begründet hinstellen wollen. Hier sind weitere Nachprüfungen im Gange.

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **214**, 269 [1933]; vergl. auch L. Havestadt u. R. Fricke, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **188**, 357 [1930].

¹¹⁾ Bisher unveröffentlicht.

¹²⁾ Bezügl. der mittleren Ausmaße der Primärteilchen dieser Präparate vergl. R. Fricke u. P. Ackermann, l. c.

¹³⁾ R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. **43**, 52 [1937].

In der letzten Spalte von Tafel 1 sind, soweit gemessen, die p_H -Werte der Gleichgewichtslösungen angegeben. Wie man sieht, liegen sie recht dicht beieinander.

V) Die mit G 240 und G 600 erhobenen Befunde bzgl. Änderung des Adsorptionsquotienten mit dem Ordnungsgrad der Präparate wurden weiter ausgebaut durch die Versuche mit den G II-Präparaten (vergl. oben). Bei diesen wurden die Adsorptionsgleichgewichte mit der der Lösung II der soeben besprochenen Versuchsreihe nahestehenden Lösung IIa (vergl. die vorangehende Mitteilung) gemessen. Die Resultate finden sich in Tafel 2.

Tafel 2.

Lösung IIa.			
Präparat	Adsorbierte Menge K in $g \times 10^3$ pro 2 ccm Lösung	Adsorbierte Menge PO_4 in $g \times 10^3$ pro 2 ccm Lösung	Molares Verhältnis der adsorbierten Mengen (K/ PO_4)
G II 240	7.259	7.978	2.21
G II 300	3.901	5.069	1.82
G II 410	2.785	3.887	1.74
G II 600	1.159	2.099	1.34

Man ersieht aus der Tafel wieder das charakteristische Abfallen des Adsorptionsquotienten mit abnehmender Gitterstörung des α - Fe_2O_3 .

Allerdings wird hier bei G II 600 nicht eine so tiefe Lage des Quotienten erreicht wie bei G 600 (Tafel 1, Lösg. II), was wohl damit zusammenhängt, daß ersteres Präparat noch nahezu 1% H_2O , also mehr als dreimal soviel Wasser enthielt wie G 600. Die Entwässerung war also bei G II 600 eine unvollkommenere als bei G 600. Reste des Ausgangshydroxydes wirken aber merklich stabilisierend auf die Gitterstörungen des aktiven Oxyds¹⁴⁾, so daß anzunehmen ist, daß das Gitter von G II 600 tatsächlich mehr gestört war als das von G 600.

Besonders interessant ist das Verhalten von G II 240. Dieses Präparat ist zwar gleich schonend, aber stärker entwässert als G 240 (Wassergehalt 3.38 bzw. 5.88%). Infolgedessen müßte das charakteristische Verhalten des stark gestörten α - Fe_2O_3 -Gitters bei G II 240 wegen der geringeren Beimengung von α - $FeOOH$ noch klarer herauskommen als bei G 240. Tatsächlich liegt der Quotient bei G II 240 (2.21) höher als der von G 240 (2.05 in Tafel 1, Lösg. II) und auch höher als der des Ausgangsmaterials G II 60 (2.06 in Tafel 2 der vorangehenden Abhandlung).

Wir kommen danach zu der Vorstellung, daß bei der Entstehung des stark gestörten α - Fe_2O_3 -Gitters aus α - $FeOOH$ die sauren Eigenschaften gegenüber den basischen etwas ansteigen, daß aber mit Zunahme der Gitterordnung des α - Fe_2O_3 die sauren Eigenschaften im Verhältnis zu den basischen stark abnehmen.

Wie ein weiterer Vergleich mit den Zahlen der vorangehenden Mitteilung zeigt, sind die adsorbierten Mengen (Absolutadsorptionen) bei G 240 und

¹⁴⁾ R. Fricke, B. 70, 138 [1937].

erst recht bei G II 240 höher als bei den Ausgangsmaterialien G 60 und G II 60. Dies steht in Übereinstimmung mit dem früheren Befund, daß die beim vorsichtigen Abbau von Verbindungen eines flüchtigen mit einem nicht flüchtigen Stoff entstehenden Präparate zunächst immer eine kleinere Teilchengröße hatten als das Ausgangsmaterial¹³⁾.

Leider gestatten die Versuchsergebnisse wegen der unbekannten Löslichkeiten des adsorbierten Ferriphosphates und Kaliumferrites und aus anderen Gründen trotz der vorgenommenen p_H -Messungen keine Berechnung des isoelektrischen Punktes der verschiedenen Präparate dieser und der vorangehenden Mitteil.

Doch erscheint die zu Anfang dieser Mitteil. gestellte, u. a. wegen einer ganzen Reihe von Erscheinungen der heterogenen Katalyse wichtige Frage, ob verschieden aktive Zustände derselben Krystallart desselben Stoffes verschiedene chemische Eigenschaften haben können, durch obige Versuchsergebnisse sicher bejaht. Ob außer unregelmäßigen auch andere Gitterstörungen¹⁵⁾ oder sogar starke Teilchengrößenunterschiede chemische Unterschiede bedingen können, wird zurzeit nachgeprüft.

Zusammenfassung.

1) Verschieden aktive Präparate von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurden mit Lösungen von tertiärem Kaliumphosphat ins Adsorptionsgleichgewicht gebracht. Danach wurden das adsorbierte KOH und H_3PO_4 bestimmt.

2) Das Verhältnis der adsorbierten Menge KOH zu der adsorbierten Menge H_3PO_4 nimmt beim Übergang von $\alpha\text{-FeOOH}$ zu einem stark unregelmäßig gestörten Gitter von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zunächst zu, um bei Abnahme der Gitterstörungen des Oxyds¹⁶⁾ (mit steigender Vorerhitzungstemperatur) stark abzufallen.

3) Es erweist sich damit, daß ein $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit starken unregelmäßigen Gitterstörungen („Aufrauungen“ der Netzebenen¹⁷⁾) im Verhältnis zu seinen basischen Eigenschaften viel stärker saure Eigenschaften besitzt, als ein $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit wesentlich geordneterem Krystallgitter.

4) Verschieden aktive (energiereiche) Zustände ein und derselben chemischen Verbindung können sich somit auch in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden. Dieses Ergebnis bestätigt Vermutungen, welche auf Grund einer ganzen Reihe von Erfahrungen bei der heterogenen Katalyse schon früher in der Literatur geäußert wurden⁴⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung von Hilfsmitteln.

Stuttgart, den 21. 6. 1938.

¹³⁾ R. Fricke, Ztschr. Elektrochem. **44**, 291 [1938].

¹⁶⁾ Bezügl. der Gitterstörungen und Wärmeinhalt der verwandten Präparate vergl. R. Fricke u. P. Ackermann, l. c.

¹⁷⁾ R. Fricke, l. c.