

**290. Robert Fricke, Erich Gwinner und Charlotte Feichtner: Über Wärmeinhalt und Gitterzustand verschieden aktiver Formen von CuO und über die Bildungswärme des Cu(OH)<sub>2</sub>. XXXI. Mittell. über aktive Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern<sup>1)</sup>.**

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

(Eingegangen am 14. Juli 1938.)

CuO ist ein guter Katalysator des N<sub>2</sub>O-Zerfalls.<sup>1a)</sup> Die im folgenden geschilderte Untersuchung wurde nicht zuletzt deshalb durchgeführt, um Hrn. G. M. Schwab für seine in der nachfolgenden Mitteilung veröffentlichte, zusammen mit H. Nakamura durchgeführte Arbeit möglichst exakt definierte CuO-Sorten zur Verfügung stellen zu können.

### Die Präparate.

Oxyd I: Ein recht aktives CuO wurde direkt durch Fällung aus CuII-salzlösung mit Lauge bei nur wenig erhöhter Temperatur gewonnen. Um die Bildung von basischem Salz zu vermeiden<sup>2)</sup>, war es erforderlich, einen kleinen Überschuß von Alkali zu verwenden.

Ausgangslösungen:  $\frac{1}{2}$  Mol CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (p. a., Merck) in 200 ccm Wasser und 1.05 Mol KOH in gesättigter methylalkohol. Lösung. Der zuerst genannten Lösung waren für die späteren Messungen auf Emaniervermögen (vergl. unten) 0.1 mg Radiothor in Form von Nitrat zugegeben.

Diese beiden Lösungen wurden in je einen Tropftrichter gegeben und gleichzeitig in 300 ccm  $\sim 35^\circ$  warmes, lebhaft gerührtes Wasser so einlaufen gelassen, daß stets ein kleiner Überschuß an KOH vorhanden war. Direkt nach beendigter Fällung betrug die Temperatur der Mutterlauge 35–40°.

Das CuO fällt so als erdig-brauner Niederschlag aus. Wird zu wenig Kalilauge verwandt, so hat der Niederschlag eine graue Farbe, bei noch weniger Kalilauge ist er grün (basisches Salz<sup>2)</sup>).

Zur Reinigung wurde so lange mit Wasser dekantiert bis die p<sub>H</sub> der überstehenden Lösung etwa 6.5 betrug (Probe mit Bromthymolblau) und die gleiche Lösung mit Silbernitrat höchstens noch eine kaum merkbliche Opaleszenz zeigte.

Das Präparat wurde  $\frac{1}{2}$  Tag bei 80° im elektrischen Trockenschrank vorgetrocknet und dann ohne stärkeren Druck durch ein Messingsieb von 0.15 mm Maschenweite gegeben. Anschließend wurde zuerst bei 80° 1 Stde. im Trockenofen und dann 2 Stdn. bei derselben Temperatur neben kaltem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet. (Pumpe dauernd angeschlossen, Heizung durch Ölbad.) Das Vak. betrug gegen Ende der Trocknung 10<sup>-4</sup> mm Hg. Das hygroskopische Präparat wurde noch heiß in ein gerade getrocknetes, ebenfalls noch heißes, vorher in der Kälte tariertes Wägegglas aus Jenaer Geräteglas gegeben. Restlicher Glühverlust (900° unter O<sub>2</sub>)<sup>3)</sup> 3.9%. Sehr kleine Mengen Cl waren in dem Präparat noch nachweisbar.

<sup>1)</sup> XXX. Mittell. betreffend chemische Unterschiede verschieden aktiver Formen derselben Krystallart von R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, B. 71, 1738 [1938].

Obige Mittell. ist zugleich die LII. über Hydroxyde und Oxydhydrate von R. Fricke u. Mitarbb.

<sup>1a)</sup> G. M. Schwab u. Mitarbeiter, Ztschr. physik. Chem. (B) 9, 265 [1930] 21, 65 [1933] u. 25; 418 [1934].

<sup>2)</sup> H. Th. St. Britton, Journ. chem. Soc. London 127, 2148, 2796 [1925].

<sup>3)</sup> Der Übergang in Cu<sub>2</sub>O beginnt unter dem Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre kurz oberhalb 1050°.

Oxyd II: Hergestellt aus I, nach dessen zweitem Trocknen im Trockenofen durch 2-stdg. Entwässern bei  $200^\circ$  neben kaltem  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Hochvakuum. Weiterbehandlung wie bei I. Glühverlust 2.5%.

Oxyd III: Aus I, nach dessen zweiter Trocknung im Trockenofen, durch 2-stdg. Erhitzen unter strömender, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , festem KOH und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Luft auf  $400^\circ$ . Glühverlust 0.8%.

Oxyd IV: Aus I ganz entsprechend wie III, nur bei  $600^\circ$ . Glühverlust 0.3%.

Oxyd V: Aus I, nach dessen zweitem Trocknen im Trockenofen durch 2-stdg. Erhitzen im elektrischen Tiegelofen auf  $800^\circ$ .

Hydroxyd I: Dieses war ein krystallines blaues  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , dargestellt in Anlehnung an eine Vorschrift von E. Hayek<sup>4)</sup>. Ein wie Oxyd I dargestelltes und gereinigtes, aber nicht getrocknetes Präparat wurde bei Zimmertemperatur in einer konz. wäßrigen Lösung von  $\text{NH}_3$  gelöst und anschließend in ein Vak. über Schwefelsäure (1:1) gestellt. Das infolge der langsamen Herausnahme des  $\text{NH}_3$  aus der Lösung sich abscheidende  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  wurde abfiltriert, kalt ausgewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator getrocknet.

Das Präparat erwies sich unter dem Mikroskop als aus schlanken, rechteckig begrenzten Prismen bestehend. Das Röntgenogramm war das charakteristische des  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ <sup>5)</sup>, war gut ausgebildet und hatte einigermaßen scharfe Interferenzen. Glühverlust ( $900^\circ$ ): 20.06% (theoret.: 18.46%). Cl war im Präparat nicht nachweisbar.

Hydroxyd II: Eine Lösung von Kupfersulfat (Merck, p. a.) lief langsam in eine dauernd umgerührte, gesättigte Lösung von Bariumhydroxyd ein, welche die stöchiometrisch passende Menge  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  enthielt. Der Niederschlag wurde in der Zentrifuge ausgewaschen und anschließend mit konz.  $\text{CO}_2$ -freier  $\text{NH}_3$ -Lösung ausgelaugt. Nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten (Glasfilter) wurde die Lösung in ein Vak. über Schwefelsäure (1:1) gestellt. Der dabei entstehende Niederschlag von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  wurde durch Dekantieren und Auswaschen gereinigt und bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Röntgendiagramm hatte ein wenig breitere Interferenzen als das von Hydroxyd I. Glühverlust 19.48%.  $\text{SO}_4$  war im Präparat nicht nachweisbar.

Die Unterschiede in den Wärmehalten der Präparate.

Von den Präparaten wurden die Lösungswärmen ( $L_w$ ) in je 800 g 3-n. Salzsäure bei  $20^\circ \pm 2^\circ$  bestimmt. Die Versuchsmethodik lehnte sich so eng an bereits früher von uns benutzte Verfahren<sup>6)</sup> an, daß wir auf eine besondere Beschreibung verzichten können. Für jede  $L_w$ -Bestimmung wurde wieder eine frische Beschickung des Calorimeters mit Säure verwandt. Der Wasserwert des Calorimeters betrug 708.7 cal. Die gemessenen  $\Delta t$ -Werte lagen je nach Präparat und verwandter Präparatmenge ( $\sim 1$ —1.5 g) zwischen rund 0.25 und 0.35°. Die Reaktionsperioden betrugen maximal 3 Min. Die längsten

<sup>4)</sup> Monatsh. Chem. **67**, 352 [1936].

<sup>5)</sup> G. Natta, Gazz. chim. Ital. **58**, 344 [1928]; s. auch R. Fricke u. H. Lehl in Fricke-Hüttig, „Hydroxyde und Oxydhydrate“, Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1937, S. 380.

<sup>6)</sup> s. z. B. unsere XI. Mitteil.: R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, Ztschr. Elektrochem. **42**, 881 [1936].

Perioden ergaben sich beim 600<sup>o</sup>-Oxyd (IV). Das 800<sup>o</sup>-Oxyd (V) konnte nicht untersucht werden, weil es auch nach 1½ Stde. noch nicht vollkommen gelöst war.

Vor der Umrechnung auf die molekularen Lww. (pro CuO) wurde von den Einwaagen das darin vorhandene Wasser abgezogen. Die Korrektur wegen der Unterschiede der durch die in den Präparaten vorhandenen unterschiedlichen Wassermengen verursachten Verdünnungswärmen war klein, da die Verdünnungswärme der betr. Salzsäure für ein ganzes zu Calorimeterbeschickung gegebenes Mol Wasser nur ~0.04 kcal betrug. Diese Korrektur wurde vereint mit der wesentlich größeren Korrektur für die Bindungswärme des in den Präparaten noch vorhandenen Wassers.

Diese Bindungswärme war zwar nicht im einzelnen bekannt. Um sie überhaupt berücksichtigen zu können, wurde angenommen, daß dem in den Präparaten noch vorhandenen Wasser eine äquivalente Menge Cu(OH)<sub>2</sub> entsprach. Mit Hilfe der von uns gesondert bestimmten Lw. des kryst. Cu(OH)<sub>2</sub> war es dann möglich, aus den mit den Oxyden I—IV direkt gefundenen Lww. die Lww. des tatsächlich in den Präparaten vorhandenen (wasserfreien) Oxydes zu berechnen. Da für diese Berechnungen die am Cu(OH)<sub>2</sub> (und zwar Hydroxyd I) direkt gefundene Lw. eingesetzt wurde, waren in diesen Korrekturen gleichzeitig diejenigen für die Verdünnungswärmen des in den Präparaten vorhandenen Wassers mit enthalten.

Die Resultate der calorimetrischen Messungen sind in Tafel 1 wiedergegeben.

Tafel 1.

Präparat	Vorerhitzungs- temperatur:	Direkt gefundene molekulare Lw. (pro CuO) in kcal:	Lw nach Ausmittlung und Korrektur für das in den Präparaten vorhandene Cu(OH) <sub>2</sub>
Oxyd I .....	80°	{ 14.50 14.41	14.85
„ II .....	200°	{ 14.40 14.24	14.52
„ III .....	400°	{ 13.54 13.74	13.69
„ IV .....	600°	{ 13.37 13.41	13.40

Die mit Hydroxyd I gefundenen molekularen Lösungswärmen waren 12.72 und 12.80, im Mittel also 12.76 kcal, die mit Hydroxyd II gefundenen dagegen 12.80, 12.93, 12.93, im Mittel also 12.88 kcal.

Wie man aus der Tafel erkennt, wurden Differenzen der Lww. der Oxyde bis zu 1.45 kcal pro Mol gefunden.

Für CuO ist dieser Befund einer je nach Vorbehandlung variablen Lw. nicht neu, da schon 1886 die Feststellung gemacht wurde<sup>7)</sup>, daß ein durch Kochen des Hydroxydes mit Wasser und anschließendes 8-stdg. Trocknen bei 440° gewonnenes Oxyd eine um rund 2 kcal größere Lw. hatte als aus Nitrat oder Sulfat durch starkes Glühen gewonnenes.

<sup>7)</sup> Joannis, Compt. rend. Acad. Sciences 102, 571 [1886].

Dieser auffallend hohe Unterschied im Wärmehalt und die fehlende Angabe der Glüh-temperatur legt allerdings den Verdacht nahe, daß bei den hochgeglühten Präparaten die Cu<sub>2</sub>O-Bildung nicht vermieden wurde.

### Die Beständigkeit des Hydroxydes.

Für einen Vergleich der Lw. des Hydroxydes mit dem der Oxyde ist es erforderlich, zu berücksichtigen, daß die Lw. des Hydroxydes um die Verdünnungswärme des darin vorhandenen Wassers zu hoch ist. Zieht man diese Verdünnungswärme (vergl. oben) von der Lw. des Hydroxydes I ab, so kommt man auf eine Lw. von rund 12.72 kcal. Damit liegt, je nachdem, welche der untersuchten Oxyde man betrachtet, die Bildungswärme dieses Hydroxydes aus Oxyd + fl. Wasser zwischen 2.1 und 0.7 kcal. Setzt man die Verdampfungswärme des Wassers bei 20° mit 10550 cal ein, so ergeben sich aus diesen beiden Bildungswärmen nach der Nernstschen Näherungs-gleichung

$$\log p_{(\text{mm})} = \frac{-Q_{(\text{cal})}}{4.571 T} + 1.75 \log T + 6.48;$$

(Q = Bildungswärme aus Oxyd + gasf. Wasser, T = absol. Temp.)

Zersetzungsdrucke von 20 bzw. 250 mm Hg bei 20°.

Berechnet man die Zersetzungsdrucke aus der Ulichschen Näherungsgleichung<sup>8)</sup>

$$\log p_{(\text{Atm})} = \frac{-Q_{(\text{cal})} + T[(S_{\text{Ant}} - S_{\text{End}}) + (S_{\text{Ant}} - S_{\text{End}}) \times (0.00067 T - 0.20)]}{4.571 T}$$

worin S die Standard-Entropien bei 25°<sup>9)</sup> bedeuten, so erhält man bei der allerdings nicht ohne weiteres gerechtfertigten Benützung der Standard-Entropie von Ca(OH)<sub>2</sub> an Stelle der unbekannten von Cu(OH)<sub>2</sub> für 20° die Zersetzungsdrucke 19 bzw. 220 mm Hg.

Da der Sättigungsdruck des Wassers bei 20° 17.5 mm beträgt, wäre also das Hydroxyd I unter Wasser im Gleichgewicht mit Oxyd I gerade eben, im Gleichgewicht mit Oxyd IV aber vollkommen unbeständig. Hydroxyd II wäre noch etwas unbeständiger. In Übereinstimmung mit der großen Labilität des Cu(OH)<sub>2</sub> ersieht man also, daß dieses Hydroxyd nur im Gleichgewicht mit einem sehr energiereichen Oxyd, nämlich einem noch energiereicheren als Oxyd I, beständig sein kann.

Schon R. de Forcrand<sup>10)</sup> hat die Lösungswärme des blauen Cu(OH)<sub>2</sub> mit der des CuO verglichen. Letzteres war durch Entwässern bei 140—150° aus dem betr. Cu(OH)<sub>2</sub> gewonnen, entsprach also am ehesten etwa unserem Oxyd II. Als Lösungsmittel diente Salpetersäure. De Forcrand fand einen Unterschied in den Lww. von 1.66 kcal pro Mol, während wir zwischen unserem Hydroxyd I und dem auf 200° vorerhitzten Oxyd II (ohne Berücksichtigung der Verdünnungswärme des Wassers, vergl. oben) einen Lww.-Unterschied von 1.76 kcal. fanden. Der bei uns trotz Vergleichs mit einem etwas höher erhitzten Oxyd so sich ergebende größere Lww.-Unterschied kann seine Ursache darin haben, daß unser blaues Hydroxyd besser durchkristallisiert (stärker gealtert) war als das von de Forcrand. Dementsprechend beträgt der Unterschied zwischen den Lösungswärmen von Oxyd II und dem energiereicheren Hydroxyd II (vergl. oben) auch nur 1.64 kcal.

<sup>8)</sup> H. Ulich, „Chemische Thermodynamik“, Verl. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1930; vergl. auch J. Eggert, „Physik. Chemie“, 4. Aufl. [1937], S. 421 ff.

<sup>9)</sup> H. Ulich, l. c., S. 203 ff.

<sup>10)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 157, 441 [1913].

Die röntgenographische Ermittlung  
der Ursachen für die Unterschiede im Wärmeinhalt  
der verschiedenen Kupferoxyde.

Um die Ursachen der gefundenen Unterschiede des Wärmeinhalts der Kupferoxyde zu ergründen, wurde wieder, wie in früheren Arbeiten<sup>11)</sup>, eine sorgfältige röntgenographische Untersuchung der Präparate durchgeführt.

Gewisse Schwierigkeiten bereiteten dabei die Absorptionsverhältnisse des CuO gegenüber der verwandten Cu-Strahlung. Die Absorption war auch nach festem Einfüllen in die von uns verwandten Acetylcelluloseröhrchen genau definierten Durchmessers<sup>12)</sup>, vor allem bei den energiereicheren Präparaten, keineswegs so stark, daß man die Auswertung der Linienbreiten auf Teilchengrößen nach Brill unter der Voraussetzung hätte vornehmen können, daß nur eine dünne Außenhaut des Präparatenstäbchens strahlte<sup>13)</sup>. Wir verkleinerten deshalb durch Zumischen von feingesiebttem Korkmehl die Absorption der Präparate<sup>14)</sup> so stark, daß sich bei der verwandten Stäbchendicke bestimmt der ganze Stäbcheninhalt am Zustandekommen der Interferenzen beteiligte und sich so die Teilchengrößenbestimmung nach v. Laue-Brill direkt mit den v. Laueschen Formeln durchführen ließ<sup>15)</sup>.

Wir verwandten 5 Gewichtsteile Korkmehl auf 2 Gewichtsteile CuO und mischten durch Schütteln gut durch. Für die Röntgenaufnahmen wurden diese Mischungen in Acetylcelluloseröhrchen von genau 0.5 mm Innendurchmesser und von gleicher Wandstärke<sup>12)</sup> gefüllt. Bei dem geringen spez. Gewicht des Korkes (0.2) im Verhältnis zu dem des CuO (6.45) war in den Mischungen das Gesamtvolumen praktisch festgelegt durch das Volumen des verwandten Korkmehles, so daß trotz gewisser Unterschiede im „Schüttvolumen“ der verschiedenen CuO-Präparate gleiche Volumteile der verschiedenen Mischungen gleich viel CuO enthielten. Die Mischungen wurden in die Röhrchen gleichmäßig fest eingefüllt. Die gleichmäßige Füllung wurde durch Bestimmung des Gewichtes der gefüllten Röhrchen pro Längeneinheit kontrolliert.

Auf diese Weise war weiterhin erreicht, daß die mit den Mischungen beschickten Präparatenröhrchen nicht allein vergleichbare Strahlungsquellen waren, sondern auch alle praktisch gleich absorbierten. Dies war von Bedeutung für die Prüfung der Präparate auf unregelmäßige Gitterstörungen. Näheres hierzu vergl. unten.

Die Belichtungszeiten mußten für die Korkmehlmischungen gegenüber den beim reinen CuO angewandten etwas mehr als verdoppelt werden.

KupferII-oxyd kristallisiert monoklin mit  $a = 4.66$ ,  $b = 3.40$ ,  $c = 5.09 \text{ \AA}$  und  $\beta = 99^\circ 30'$ <sup>16)</sup>. Es war für diesen Fall zunächst die Beziehung zwischen der v. Laueschen Maßzahl  $\eta$  und den mittleren Teilchendimensionen aus der v. Laueschen Grundgleichung zu entwickeln, weil bisher exakte röntgenographische Teilchengrößenbestimmungen an monoklinen Kryställchen unseres

<sup>11)</sup> z. B. R. Fricke u. F. R. Meyer, Ztschr. physik. Chem. [A] **181**, 409 [1938].

<sup>12)</sup> R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, Ztschr. physik. Chem. [B] **87**, 67 [1937].

<sup>13)</sup> R. Brill, Ztschr. Kristallogr. [A] **95**, 455 [1936] sowie R. Brill u. H. Pelzer, Ztschr. Kristallogr. [A] **74**, 147 [1930].

<sup>14)</sup> R. Glocker, „Materialprüfung mit Röntgenstrahlen“, 2. Aufl. 1936, S. 160.

<sup>15)</sup> M. v. Laue, Ztschr. Kristallogr. **64**, 115 [1926]. Weiteres hierzu vergl. unten.

<sup>16)</sup> G. Tunell, E. Posnjak u. C. J. Ksanda, Ztschr. Kristallogr. [A] **90**, 120 [1935].

Wissens noch nicht durchgeführt wurden. Die v. Lauesche Maßzahl  $\eta$  ergibt sich aus der Halbwertsbreite der Interferenzen nach:

$$\eta = \frac{1}{3.6 \pi} \left[ \frac{b}{R} \cos \vartheta - \frac{R}{b} \left( \frac{\pi r}{R} \right)^2 \cos^3 \vartheta \right]; \quad (1)$$

worin bedeuten:  $b$  die Halbwertsbreite und  $\vartheta$  den Glanzwinkel der betr. Interferenz,  $R$  den Radius der Kamera und  $r$  den Radius des Präparatenstäbchens.

Andererseits ist nach v. Laue

$$\eta = \frac{\lambda}{4 \pi} \sqrt{\sum_i \left( \frac{b_i \vartheta}{m_i} \right)^2}; \quad (2)$$

$$\text{wobei } \vartheta = \frac{\sum h_i b_i}{|\sum h_i b_i|};$$

Die  $h_i$  sind die Indizes  $h, k, l$  der betr. Interferenz. Die  $b_i$  sind die Vektoren des reziproken Gitters, die sich aus den Vektoren des Gitters  $a_i$  berechnen nach

$$b_i = \frac{[a_k, a_l]}{(a_i [a_k, a_l])};$$

$m_i$  ist die Zahl, welche angibt, wie oft sich die Gittertranslation  $a_i$  längs der betr. Kante der Primärteilchen wiederholt.

Die Auswertung von Gleichung 2 für den monoklinen Fall ergibt:

$$\eta = \frac{\lambda}{4 \pi \sin \beta} \sqrt{\frac{\left( \frac{h}{a^2} - \frac{l \cos \beta}{a \cdot c} \right)^2 \frac{1}{m_1^2} + \left( \frac{k \sin \beta}{b^2} \right)^2 \frac{1}{m_2^2} + \left( \frac{l}{c^2} - \frac{h \cos \beta}{a \cdot c} \right)^2 \frac{1}{m_3^2}}{\left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k \sin \beta}{b} \right)^2 + \left( \frac{l}{c} \right)^2 - \frac{2 h l \cos \beta}{a \cdot c}}}; \quad (3)$$

Hier bedeuten die  $m_1, m_2$  und  $m_3$  einfach die Anzahl der Identitätsperioden, welche in den betr. Primärteilchen längs der  $a$ -,  $b$ - oder  $c$ -Richtung des Krystals im Mittel hintereinanderliegen.

Für das rhombische System ( $\beta = 90^\circ$ ) geht die Gleichung in die bereits von Brill abgeleitete über<sup>17)</sup>:

$$\eta = \frac{\lambda}{4 \pi} \sqrt{\frac{\left( \frac{h}{a^2 m_1} \right)^2 + \left( \frac{k}{b^2 m_2} \right)^2 + \left( \frac{l}{c^2 m_3} \right)^2}{\left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 + \left( \frac{l}{c} \right)^2}};$$

Die Aufnahmen wurden wieder an den ungedrehten Präparatenstäbchen auch bezügl. der Intensitäten (vergl. unten) streng vergleichbar<sup>6)</sup> mit einer Lochblende von 0.1 mm Durchmesser ausgeführt, welche vom Präparatenstäbchen ebenso weit entfernt war wie vom Film. Kameraradius 28.7 mm, Stäbchenradius 0.25 mm. Die Belichtungen wurden so gewählt, daß die in Frage kommenden Schwärzungen der Belichtungsstärke proportional waren und außerdem ins lineare Gebiet der Ausschläge des benutzten Zeiss-Photometers fielen<sup>12)</sup>. Das Übersetzungsverhältnis der Photometerkurven war 1:2.

<sup>17)</sup> R. Brill, Ztschr. Kristallogr. [A] **75**, 217 [1930]; Kolloid-Ztschr. **55**, 164 [1931].

Die Auswertung der Halbwertsbreiten auf Teilchengrößen war erschwert dadurch, daß die Debye-Scherrer-Diagramme des CuO entsprechend dem niedrigen Symmetriegrad des Krystallgitters sehr linienreich sind. Bei stärkeren Verbreiterungen, also vor allem bei den energiereichen Oxyden I und II verschwammen infolgedessen die Interferenzen bei höheren Ablenkungswinkeln so stark miteinander, daß dort keine Halbwertsbreiten mehr gemessen werden konnten. Da außerdem auch bei niedrigen Ablenkungswinkeln noch eine Reihe von Interferenzen nahezu zusammenfielen, blieben für die Auswertung nur 020,  $\bar{2}02$ , 202 und  $\bar{1}13$ .

Die Resultate der Ausmessungen finden sich in Tafel 2.

Tafel 2.

Vorerhitzungstemperatur des Präparates:	Halbwertsbreite in mm:			
	020	$\bar{2}02$	202	$\bar{1}13$
80°	1.0 <sub>0</sub>	0.9 <sub>5</sub>	1.0 <sub>0</sub>	0.9 <sub>7</sub>
200°	0.9 <sub>5</sub>	0.9 <sub>0</sub>	0.9 <sub>5</sub>	0.9 <sub>5</sub>
400°	0.7 <sub>5</sub>	0.8 <sub>0</sub>	0.9 <sub>0</sub>	0.7 <sub>5</sub>
600°	0.7 <sub>0</sub>	0.7 <sub>5</sub>	0.8 <sub>2</sub>	0.7 <sub>0</sub>

Die aus den Halbwertsbreiten berechneten mittleren Kantenlängen der Primärteilchen in den drei Achsenrichtungen finden sich in Tafel 3.

Tafel 3.

Vorerhitzungstemperatur des Präparates	m <sub>1</sub> a in Å	m <sub>2</sub> b in Å	m <sub>3</sub> c in Å
80°	88	85	102
200°	129	102	107
400°	—	450	—
600°	—	~ 3600	—
800°	—	> ~ 10000	—

Die in Tafel 3 nicht angegebenen Maßzahlen änderten sich so stark mit in der Meßfehlergrenze liegenden Schwankungen der Halbwertsbreiten, daß deshalb auf ihre Wiedergabe verzichtet wird. Den besten Maßstab für den Gang der mittleren Teilchengröße mit der Vorerhitzungstemperatur geben die aus 020 berechneten m<sub>2</sub>b-Werte (mittlere Rubrik), deren absolute Genauigkeit mit wachsender Teilchengröße aber selbstverständlich auch stark abnimmt.

Beim 800°-Präparat (Oxyd V) waren die Interferenzlinien schon in einzelne Pünktchen aufgelöst. Demnach lagen hier die meisten Teilchen in Größen oberhalb 10000 Å vor. Von einer Vermessung der Linienbreite wurde deshalb abgesehen.

Für die Prüfung auf unregelmäßige Gitterstörungen wurde wieder der Gang der integralen Intensitäten mit steigendem Ablenkungswinkel untersucht, wobei die Intensitäten durch Planimetrieren und Ausmitteln der betr. Maxima auf der Photometerkurve ermittelt wurden<sup>18)</sup>. Es kamen

<sup>18)</sup> Vergl. R. Fricke, Ztschr. Elektrochem. **44**, 291 [1938]; R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, l. c.; R. Fricke u. P. Ackermann, Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934], u. a. a. O.

hierbei nur kräftigere Interferenzen in Frage, deren Ablenkungswinkel möglichst weit auseinander lagen. Da, wie oben schon erwähnt, die energiereichsten Kupferoxyde bei höheren Ablenkungswinkeln keine vermeßbaren Interferenzen mehr gaben, war die Auswahl beschränkt. Es wurden 2 große Maxima gewählt, welche im Wert des Glanzwinkels die  $\vartheta$ -Werte der für die Teilchengrößenberechnung benutzten Interferenzen nach oben bzw. unten „einrahmten“. Jedes dieser beiden großen Maxima hatte aber 2 Spitzen und entsprach 4 Interferenzen. Diese Interferenzen waren: 111, 002 und 111, 200 bzw. 311, 310 und 220, 113. Das erste der beiden Doppelmaxima lag bei  $\vartheta \simeq 19^\circ$ , das zweite bei  $\vartheta \simeq 34^\circ$ . Die Resultate der Intensitätsmessungen finden sich in Tafel 4. In dieser bedeuten die I die betr. Intensitäten in relativem Maß und die Qu. die Quotienten von  $I_{19^\circ}$  und  $I_{34^\circ}$  für jedes Präparat.

Tafel 4.

	Oxyd I	Oxyd II	Oxyd III	Oxyd IV
$I_{19^\circ}$	11.8	11.9	13.2	14.1
$I_{34^\circ}$	5.1	5.1	6.0	6.3
Qu.	2.3 <sub>1</sub>	2.3 <sub>4</sub>	2.2 <sub>0</sub>	2.2 <sub>5</sub>

Die mittlere Teilchengröße war bei den Oxyden I—IV so gering, daß eine Komplizierung der Intensitätsverhältnisse durch Einflüsse der Primär- und Sekundärextinktion praktisch nicht in Frage kam<sup>19)</sup>.

Die Unterschiede der Intensitätsquotienten der einzelnen Präparate liegen innerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit und gestatten keinen Rückschluß auf unregelmäßige Gitterstörungen bei den energiereichen Präparaten<sup>20)</sup>.

Doch sei besonders hervorgehoben, daß die vorgenommene Prüfung auf unregelmäßige Gitterstörungen wegen der erzwungenermaßen reichlich niedrigen Ablenkungswinkel ( $\chi = 2\vartheta$ ) der den Intensitätsmessungen zugrunde gelegten Interferenzen mit Sicherheit nur den Ausschluß stärkerer Gitterstörungen gestattet.

Dagegen deutet der Anstieg der I-Werte selbst mit steigender Vorerhitzungstemperatur (Oxyd II—IV) darauf hin, daß den energiereichsten Präparaten noch bis zu mindestens 20% röntgenographisch amorphes Material beigemengt war<sup>20)</sup>, welches mit steigender Vorerhitzungstemperatur an das krystalline anwuchs. Dementsprechend war auch die diffuse Schwärzung auf den Röntgenaufnahmen der energiereicheren Präparate stärker als auf den Aufnahmen der energieärmeren.

Natürlich kann man hier auch daran denken, daß die Oberflächenatome gegenüber den anderen Atomen des Gitters so stark veränderte Netzebenenabstände besitzen<sup>21)</sup>, daß sie zu den normalen Interferenzen nichts mehr beitragen, sondern nur zur diffusen Streustrahlung. Wie eine einfache Überschlagsrechnung unter Zugrundelegung der röntgenographisch ermittelten Teilchengrößen (vergl. hierzu das folgende Kapitel) zeigt, würde man dann aber zur Erklärung der Intensitätsunterschiede schon annehmen

<sup>19)</sup> P. P. Ewald u. M. Renninger, „The Mosaic Texture of Rock Salt“, Cambridge, University Press 1934. <sup>20)</sup> R. Fricke, l. c.

<sup>21)</sup> Vergl. z. B. A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, „Chemische Bindung“, Verl. S. Hirzel, Leipzig, 1931, S. 241ff.



müssen, daß wenigstens die drei obersten Netzebenen sich „amorph benehmen“, was äußerst unwahrscheinlich ist. Die Deutung, daß bei den energiereichen Präparaten wirklich noch röntgenographisch amorphes Material beigemischt war, ist danach die sehr viel wahrscheinlichere.

Da Unterschiede der Netzebenen-Abstände bei den verschiedenen Kupferoxydpräparaten, wenn überhaupt vorhanden, bestimmt unter 0.1% lagen, bleiben als wesentliche Ursachen der beobachteten Unterschiede im Wärmeinhalt die geringen Primärteilchengrößen und die Beimengungen von amorphem Material bei den energiereicheren Präparaten.

#### Oberfläche und Wärmeinhalt.

Berechnet man nach den Daten von Tafel 3 die Oberfläche eines Grammmoleküls von Oxyd I bzw. Oxyd IV unter der Voraussetzung, daß alle Teilchen gleich groß und von der Winkelbegrenzung des Elementarkörpers sind, so erhält man für Oxyd I eine molekulare Primärteilchenoberfläche von 8180 m<sup>2</sup> und für Oxyd IV eine solche von rund 200 m<sup>2</sup>. Aus der Differenz der Oberflächen (8000 m<sup>2</sup>) und derjenigen der Wärmeinhalt (1.45 kcal) ergibt sich eine scheinbare mittlere Gesamtoberflächenenergie<sup>22)</sup> von 760 erg/cm<sup>2</sup>.

Da die Präparate offenbar eine sehr lockere Sekundärstruktur hatten (vergl. unten), also der die tatsächliche Oberfläche verkleinernde Einfluß von Verklebungen und Verwachsungen der Primärteilchen relativ gering ist, dürfte das berechnete  $\mu_s$  zu hoch sein, weil andererseits die eingesetzte Energiedifferenz von 1.45 kcal zum Teil auf Beimengungen von amorphem Material beruht (vergl. oben). Tatsächlich fanden wir früher für andere Oxyde auch kleinere Werte von  $\mu_s$ <sup>23)</sup>.

#### Untersuchungen über die Sekundärstruktur der CuO-Präparate nach der Emaniermethode Otto Hahns (Beobachter Ch. Feichtner).

Da das Ausgangsmaterial für die verschiedenen Oxydpräparate mit Radiothor indiziert war (vergl. oben), ließ sich von allen Präparaten das „Emaniervermögen“ (EmV) nach Otto Hahn<sup>24)</sup> bestimmen, d. h. der Bruchteil der in den Präparaten entstehenden Thoriumemanation, welcher in die das Präparat umgebende Luft gelangt. Durch Anwendung dieser Methode erhält man bei sehr feinteiligem Material Einblicke in die Sekundärstruktur<sup>25)</sup>, und zwar kann man das EmV für die kurzlebige Thoriumemanation (Hbwz. 54.5 Sek.) als pauschalen Maßstab für den Oberflächenanteil der Präparate betrachten, der für ein Gas verhältnismäßig schnell zugänglich ist<sup>26)</sup>.

Die Rückstoßweglänge der Thoriumemanation im CuO berechneten wir nach der von F. Strassmann<sup>27)</sup> vorgeschlagenen Beziehung  $r = \frac{A_m \cdot K}{d}$  ( $r$  = Rückstoßweglänge in Å,  $A_m$  = mittleres Atomgewicht,  $d$  = Dichte,

<sup>22)</sup> Gesamtoberflächenenergie  $\mu_s = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}$ . Da  $\frac{d\sigma}{dT}$  immer negativ ist, so ist  $\mu_s$  stets größer als die freie Oberflächenenergie  $\sigma$ .

<sup>23)</sup> R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. **43**, 52 [1937] ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, B. **70**, 2318 [1937] ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

<sup>24)</sup> „Applied Radiochemistry“ London 1936; O. Hahn u. V. Senftner, Ztschr. physik. Chem. [A] **170**, 191 [1934]; M. Heckter, Glastechn. Ber. **12**, 156 [1934].

<sup>25)</sup> R. Mumbrauer u. R. Fricke, Ztschr. physik. Chem. [B] **36**, 1 [1937]; R. Fricke u. O. Glemser, Ztschr. physik. Chem. [B] **36**, 27 [1937]; R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, B. **70**, 2318 [1937]; R. Fricke u. Ch. Feichtner, B. **71**, 131 [1938].

<sup>26)</sup> R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, l. c.

<sup>27)</sup> Ztschr. physik. Chem. [B] **26**, 353 [1934].

$K = 52.1^{28}$ ). Als Dichte setzten wir die tatsächliche Dichte ein, die sich ergibt, wenn man annimmt, daß das in den Präparaten vorhandene Wasser seine normale Dichte besitzt (Dichte des wasserfreien CuO = 6.451).  $A_m$  wurde dementsprechend nicht einfach als halbes Molekulargewicht des CuO eingesetzt, sondern unter Mitberücksichtigung des pro CuO in den Präparaten vorhandenen Molenbruches  $H_2O$ , wobei  $H_2O$  als „Atom“ betrachtet wurde<sup>28</sup>).

Wir erhielten so Rückstoßweglängen zwischen 316 Å (Oxyd I) und 321 Å (Oxyd V). Diese lagen demnach über den mittleren Primärteilchengrößen von Oxyd I und II und unter denen von Oxyd III—V.

Die gefundenen absol. EmV-Werte (%) sind in der zweiten Vertikalen von Tafel 5 wiedergegeben.

Tafel 5.

Präparat	Absol. EmV in %	Rückstoßweglänge des Thorons im Präparat Å	Mittlere Teilchengröße Å
Oxyd I .....	54.5	316	[870]
„ II .....	44.8	317	[1060]
„ III .....	20.9	318	[2280]
„ IV .....	13.6	319	3500
„ V .....	5.15	321	9300

Man ersieht daraus, daß bei Oxyd I und II die EmV-Werte relativ nahe beieinander liegen, und zwar in ganz ähnlicher Weise wie die Primärteilchengrößen (Tafel 3). Daß Oxyd I und II erheblich weniger als zu 100% emanieren, trotzdem die Primärteilchengröße unter der Rückstoßweglänge liegt, ist eine Auswirkung der Sekundärstruktur im weitesten Sinne<sup>29</sup>), nämlich eine Folge der Zusammenlagerung und der Verklebungen und Verwachsungen der Primärteilchen, die bei den energiereicheren Präparaten wegen des darin noch vorhandenen amorphen Materials (vergl. oben) vielleicht stärkere sein werden als bei den energieärmeren Präparaten.

Oxyd III, IV und V emanieren entsprechend den steigend über der Rückstoßweglänge liegenden Teilchengrößen zunehmend weniger.

Versucht man aus den wie oben angegeben berechneten Rückstoßweglängen und den absol. EmV-Werten die Teilchengrößen unter der Voraussetzung zu berechnen, daß alle Teilchen gleich groß sind und Würfelform besitzen, und daß weiter die Emanation, welche durch Rückstoß aus diesen Teilchen entweicht, auch aus dem Präparat herauskommt und durch die EmV-Messung erfaßt wird<sup>30</sup>), so gelangt man zu den in der 4. Vertikalen von Tafel 5 wiedergegebenen Zahlen.

Man ersieht, daß diese für Oxyd IV und V größenordnungsmäßig mit der röntgenographisch abgeschätzten Primärteilchengröße übereinstimmen, daß aber für Oxyd I—III die mit der EmV-Methode erhaltenen Teilchengrößen viel zu hoch ausfallen (Tafel 3). Es bestätigt sich also auch hier wieder, daß bei Partikeln, deren Größe unter oder nahe bei der Rückstoßweglänge

<sup>28</sup>) unter Zugrundelegung von Messungen von M. Heckter, l. c.

<sup>29</sup>) R. Fricke u. O. Glemser, l. c.; vergl. auch R. Mumbrauer u. R. Fricke, l. c.

<sup>30</sup>) R. Mumbrauer u. R. Fricke, l. c.

liegt, für das EmV die Sekundärstruktur das maßgebende ist, daß aber für Partikeln, deren Größe ein Vielfaches der Rückstoßweglänge ist, bei lockerer Sekundärstruktur der Präparate (vergl. oben) eine Bestimmung der mittleren Teilchengröße mit der Emaniermethode Otto Hahns sehr wohl möglich ist<sup>31)</sup>. Gerade in diesem Gebiet werden aber die Teilchengrößenbestimmungen mit Röntgenstrahlen schnell unzuverlässig, oder sogar unmöglich, so daß sich beide Methoden bezügl. der Bestimmung der Primärteilchengröße glücklich ergänzen.

Eine genauere Definition der Aussagen, welche man auf Grund der Ergebnisse der Emaniermethode bezügl. der Sekundärstruktur in dem Gebiet machen kann, in dem die Primärteilchengröße sich mit Hilfe der Röntgenmethode gut bestimmen läßt, in dem also die Primärteilchengrößen unter oder nahe über den Rückstoßweglängen des Thorons liegen, ist noch auszuarbeiten.

Daß die CuO-Präparate eine rel. lockere Sekundärstruktur besaßen, geht auch aus Befunden von G. M. Schwab u. H. Nakamura hervor, welche die gleichen Präparate bezügl. ihrer Wirksamkeit als Katalysatoren der N<sub>2</sub>O-Zersetzung untersuchten<sup>32)</sup>.

#### Zusammenfassung.

1) Es wurden die Lösungswärmen von bei 35° gefälltem CuO nach Erhitzen auf verschiedene Temperaturen gemessen. Der maximal gefundene Unterschied im Wärmeinhalt betrug 1.45 kcal (Unterschied im Wärmeinhalt zwischen dem auf 80° und dem auf 600° vorerhitzten CuO).

2) Als Ursache für die Erhöhung des Wärmeinhalts der nur auf niedrige Temperaturen vorerhitzten Präparate ergaben sich geringe Teilchengrößen und Beimengungen von amorphem Material. Die betr. Teilchengrößen wurden für das monokline CuO nach v. Laue u. Brill berechnet. Der Prozentgehalt des beigemengten amorphen Materials ließ sich nach den Messungen der Interferenzintensitäten direkt abschätzen, da größere unregelmäßige Gitterstörungen des krystallinen Anteils, beurteilt nach dem Gang der Intensitäten mit steigendem Glanzwinkel, nicht vorhanden waren. Auch Gitterdehnungen konnten für die energiereichen CuO-Sorten nicht nachgewiesen werden.

3) Mit der Emaniermethode Otto Hahns ergaben sich für Primärteilchengrößen, die genügend über der Rückstoßweglänge des Thorons im CuO lagen, also für die energiereicheren Präparate Teilchengrößen, die größenordnungsmäßig mit den röntgenographisch abgeschätzten übereinstimmten. Diese Übereinstimmung spricht für eine lockere Sekundärstruktur der energiereicheren Oxyde.

4) Es wurde die Lösungswärme von kryst. Cu(OH)<sub>2</sub> unter den gleichen Bedingungen wie für die CuO-Präparate gemessen. Aus den so ermittelten Bildungswärmen für kryst. Cu(OH)<sub>2</sub> läßt sich sowohl nach der Nernstschen, als auch nach der Ulichschen Näherungsgleichung errechnen, daß kryst. Cu(OH)<sub>2</sub> bei Zimmertemperatur nur im Gleichgewicht mit den energiereichsten CuO-Sorten beständig ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung von Forschungsmitteln.

Stuttgart, den 6. 7. 1938.

<sup>31)</sup> M. Heckter, l. c.; R. Fricke u. Ch. Feichtner, l. c.; R. Fricke, F. Niermann u. Ch. Feichtner, l. c.

<sup>32)</sup> Vergl. die nachfolgende Mittel. von G. M. Schwab u. H. Nakamura.