ETH zürich

ETH Library

Ueber aktives Zinkoxyd

Doctoral Thesis

Author(s):
Ebnöther, Marcel

Publication date:
1947

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099638

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

ÜBER AKTIVES ZINKOXYD

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PRÖMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von

Marcel Ebnöther aus Schübelbach (Schwyz)

Referent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

1947

Genossenschafts-Druckerei Olten

Meiner lieben Frau

Inhalt

A. Einleitung 5

B. Ausgangsmaterial

I. Das Zinkacetat 6
II. Das wasserfreie Zinkacetat 8
III. Das basische Zinkacetat
1. Einleitung 8
2. Chemische Zusammensetzung 9
3. Kristallstruktur 11

C. Herstellung von ZnO.

I. Thermische Zersetzungen
1. Literatur 13
2. Ausgangsmaterial 13
3. Apparaturen 14
4. Messungen des Reaktionsverlaufes 16
II. Hydrolyse mit Wasserdampf 16

D. Untersuchung von ZnO.

I. Einleitung
1. Der aktive Zustand 18
2. Das aktive ZnO 21
II. Schüttdichte 24
III. Mikroskopische Untersuchungen 24
IV. Katalytische Prüfungen 25
V. Röntenographische Prüfung
1. Einleitung 27
2. Experimentelles 29
VI. Adsorptionsmessungen 31

E. Resultate

I. Thermische Zersetzung 32
II. Hydrolyse 35
III. Mikroskopische Untersuchungen 37
IV. Katalytische Prüfungen 38
V. Röntgenographische Untersuchungen 42
VI. Adsorptionsmessungen 44

F. Zusammenfassung 45

G. Literatur 49

Meinem verehrten Lehrer, **Herrn Prof. Dr. Trümpler**, spreche ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und sein förderndes Interesse bei der Durchführung der Arbeit meinen besten Dank aus.

Auch **Herrn Prof. Dr. Brandenberger** danke ich herzlich für seine bereitwillige Hilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen.

A. Einleitung

Es ist bekannt, daß Zinkoxyd katalytisch ausgedehnte Verwendung findet. Allgemein wird dieser Katalysator topochemisch hergestellt durch Zersetzen von Zinkkarbonat, Zinkhydroxyd usw. (Siehe S. 22 f.). Zinkoxyd, das auf diese Weise hergestellt wird, besteht aus Kristallen mit einem größern oder kleinern Fehlbau ihres Gitters, der von R. Fricke weitgehend untersucht und mit den besondern Herstellungsbedingungen in Zusammenhang gebracht wurde. Während R. Fricke einerseits die röntgenographisch ermittelten Amplituden der mittleren Gitterstörungen mit dem gemessenen Energieinhalt vergleicht, verfolgt G. Hüttig andererseits (Siehe S. 23) die Beziehungen zwischen Herstellungsart und katalytischer Wirksamkeit. Der Vergleich der Resultate legt die Annahme nahe, daß die katalytische Wirksamkeit parallel der Größe der Störamplitude des Gitters läuft.

Weiter ist bekannt, daß ein Zinkoxydkatalysator, der durch Zersetzung aus einer Schmelze entstanden ist, gleichfalls aktiv sein kann (113). Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, zu untersuchen, ob auch für derart gewonnene Katalysatoren ähnliche Aktivitäten bestehen, ob auch hier ein Parallelismus zwischen dem Ausmaß der Störamplituden des Gitters und der katalytischen Wirksamkeit besteht, oder ob in diesem Falle Unterschiede in der Teilchengröße oder der Oberflächenentwicklung von größerem Einfluß sind. Als Salz, das sich merklich erst oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt, wurde für unsere Versuche Zinkacetat gewählt.

Da über die Struktur des Zinkacetates erst wenige Angaben vorlagen, wurde zunächst auch dieses, als Ausgangsmaterial unserer Versuche, einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen, diese später aus den nämlichen Gründen auch auf das basische Zinkacetat ausgedehnt.

Als einzige Mittel, um die Zersetzungsbedingungen und somit die Struktur der entstehenden Produkte zu variieren, wurden die Versuche unter verschiedenen Drucken, mit verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeiten und Zinkoxydzusätzen durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde messend verfolgt und der Einfluß von Zinkoxyd unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes untersucht.

Das entstehende Zinkoxyd wurde mikroskopisch, katalytisch und röntgenographisch untersucht. Ferner wurden Adsorptionsmessungen und Schüttdichtebestimmungen durchgeführt und sämtliche Größen vergleichend diskutiert.

B. Das Ausgangsmaterial

I. Das Zinkacetat $Zn(OOCCH_3) \cdot 2H_2O$.

In der Literatur existieren neben Angaben über die Herstellung, das Verhalten in wässriger Lösung und die thermische Zersetzung nur einige ältere über Stoffkonstanten.

Dichte 1.718 (110)
1.735 (133)
1.731 (102)

Schmelzpunkt 235—237° (130,133)

Kristallklasse ist monoklin prismatisch, C_{2h} (129)

Die Kristalle werden als äußerst biegsame Tafeln beschrieben.

Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}5565 : 1 : 1{,}8431$
mit $\beta = 105^0\ 34'$

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach $(10\bar{1})$.

Das Zinkacetat für die folgenden Versuche wurde wie folgt hergestellt:

Verdünnte Essigsäure wurde mit Zinkoxyd neutralisiert, die entstehende Lösung eingedampft und das so gewonnene Zinkacetat in Wasser mehrere Male umkristallisiert. Aus so gereinigtem Zinkacetat wurden je eine bei 80° und eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung hergestellt.

Aus der heiß gesättigten Lösung kristallisierten rasch nadelförmige Kristalle, aus der kalt gesättigten sechsseitige Tafeln, die nach vier Wochen einen Durchmesser von 5—10 mm erreichten.

Nachdem zunächst eine Pulveraufnahme [1]) an Zinkacetat ein mit den vorliegenden Literaturangaben (95) übereinstimmendes Ergebnis geliefert hatte, wurden an Hand von Drehkristall- und Goniometeraufnahmen die Gitterkonstanten des Dihydrates ermittelt. Dazu wurden sowohl nadelige als ausgesprochen tafelig beschaffene Kristalle herangezogen, bei den letzten zunächst durch Laueaufnahmen

[1]) Sämtliche Röntgenaufnahmen wurden mit einem Siemens Röntgenfeinstrukturgerät im Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturbestimmung am Mineralogischen Institut der ETH und an der EMPA hergestellt.

senkrecht zur Tafelebene die Lage der Spiegelebene festgelegt. Aus Drehkristallaufnahmen nadeliger Kristalle mit der Nadelachse = [010] als Drehrichtung und Stäbchen aus Tafeln senkrecht und parallel zur Spur der Spiegelebene (also parallel [010] und der von uns zur c-Achse gewählten Richtung) ergaben unmittelbar aus Schichtlinienabständen für die Gitterkonstante b den Wert 5,31 A. E., für c eine Größe von 10,82 A. E. Goniometeraufnahmen der Reflexe (h01) und (hk0) sowie direkte Indizierung der Drehkristalldiagramme lieferte außerdem für die Gitterkonstante a den Wert 7,15 A. E. und als Winkel β bei der hier getroffenen Achsenwahl $\beta = 99^0\ 30'$. Auffallend war, daß die tafelig entwickelten Kristalle gegenüber den nadelig beschaffenen einen wesentlich gestörten Aufbau zeigten, der sich in einer beträchtlichen Verwaschenheit der Röntgenreflexe äußert. Verbrennungsanalysen der beiderlei Kristalle führten auf übereinstimmende Zusammensetzung derselben, indem diese in beiden Fällen der Formel $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2\ (\pm 0{,}02)H_2O$ entspricht. Kleine Differenzen in der Größe der Gitterkonstanten, wie sie an den beiden Kristalltypen beobachtet wurden, könnten somit nicht auf einem verschieden großen Wassergehalt beruhen, sondern müssen ihre Ursachen in dem gestörten Aufbau der Tafelkristalle haben.

Den Gitterkonstanten a = 7,15 A. E., b = 5,31 A. E., c = 10,82 A. E. mit $\beta = 99^0\ 30'$ entspricht ein Achsenverhältnis a : b : c = 1,35 : 1 : 2,04. Wird dieses auf das der Aufstellung nach Brooke entsprechende Achsenverhältnis transformiert, so wird hier für

$$a' : b' : c' = 1{,}55 : 1 : 1{,}82 \text{ mit } \beta = 105^0\ 50'$$

erhalten, in hinreichender Uebereinstimmung mit den oben genannten Werten (Siehe S. 6). Der bei Brooke als Ebene ausgezeichneter Spaltbarkeit angegebenen Fläche $(10\bar{1})$ entspricht bei unserer Achsenwahl die Fläche (100), d. h. die Tafelebene der tafelig entwickelten Kristalle, welche in der Tat die Eigenschaft einer Ebene vollkommener Spaltbarkeit aufweist.

Mit den in der Literatur angegebenen Dichtewerten berechnet sich die Masse der Elementarzelle zu $703 \cdot 10^{-24}$ gr, woraus sich ergibt, daß in der einzelnen Gittermasche zwei Formeleinheiten $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ enthalten sind.

Aus den Auslöschungen in der leitenden Zone (h01): «(h01) nur mit 1 = 2n vorhanden» und jenen in der leitenden Ebenenserie (0k0): «(0k0) nur mit k = 2n vorhanden» folgt als wahrscheinliche Raumgruppe C_{2h}^5 — $P\ 2_1/c$. Dabei befinden sich die zwei Zinkatome pro Elementarzelle in einer der zweizähligen Punktlagen von der Eigensymmetrie $\bar{1}$ (z. B. (000, $0\,{}^1/_2\,{}^1/_2$), bilden somit unter sich ein seiten-

flächenzentriertes Gitter A, während die Acetat-Gruppen und die vier H_2O-Moleküle Gitterkomplexe allgemeiner Lage besetzen.

II. Das wasserfreie Zn-Acetat

Wasserfreies Zn-Acetat entsteht aus dem wasserhaltigen durch Sublimation im Vakuum (150 mm) bei 200° (1).

Das wasserhaltige Zn-Acetat gibt beim Erhitzen auf 100° sein Kristallwasser rasch ab, spaltet dabei aber durch Hydrolyse entstandene Essigsäure ab. Zur Herstellung von wasserfreiem Zn-Acetat werden daher folgende Methoden vorgeschlagen:

Einstündiges Kochen von bei 150° entwässertem Zn-Acetat mit 8—10 Teilen Eisessig am Rückflußkühler und nachheriges Filtrieren der noch siedenden Lösung unter Luftabschluß (108).

Herstellung ähnlich wie oben durch Kochen mit Eisessig im Soxhletapparat (4).

M. R. Adams und A. W. Davidson (93) stellen wasserfreies Zn-Acetat durch Elektrolyse von in Eisessig gelöstem Na-Acetat mit Zinkelektroden her.

III. Das basische Zinkacetat

1. Einleitung

Basische Salze können entstehen durch Hydrolyse oder durch unvollständiges Neutralisieren der entsprechenden Salzlösungen, ferner durch Umwandlungen der Oxyde und Hydroxyde in den Salzlösungen.

Die weitgehende Aufklärung über die Bildungsbedingungen, die Stabilitätsgebiete und die Strukturen einer größern Gruppe von basischen Salzen, besonders der Hydroxysalze zweiwertiger Metalle, verdanken wir W. Feitknecht und Mitarbeitern (59—65, 42, 43). Für diese wurden eine Reihe allgemeiner Bauprinzipien nachgewiesen, welche sich zusammenfassend wie folgt beschreiben lassen:

Bei den von Feitknecht untersuchten basischen Salzen sind zu unterscheiden: Solche, die ein Einfachschichtengitter bilden, gegenüber jenen, die Doppelschichtengitter besitzen. Beide lassen sich von den im C6-Typ kristallisierenden Hydroxyden herleiten, welche hexagonale Schichtengitter von $Me(OH)_2$-Schichten bilden.

Bei Hydroxysalzen mit Einfachschichtengitter ist ein Teil der OH- durch andere Anionen ersetzt. Die dadurch bedingten Aenderungen der Gitterkonstanten in der Schichtebene sind kleiner als senk-

recht dazu. Wegen ähnlicher Raumbeanspruchung von Cl- und F-Anionen ist diese Struktur vor allem für Chloride und Fluoride zu erwarten. Eine Ausnahme machen die basischen Co- und Ni-Nitrate (55, 57). Hydroxysalze mit Doppelschichtengitter haben zwischen Schichten von reinem Hydroxyd solche von Salz oder Hydroxysalz eingelagert. Während der a-Wert der Hydroxydschichten annähernd konstant bleibt, vergrößert sich c entsprechend der Größe der eingelagerten Anionen. Da OH-Anionen durch andere isomorph vertretbar sind, kann die chemische Zusammensetzung je nach Herstellung varriieren, auch wenn sie röntgenographisch einheitlich erscheint.

An basischen Zinksalzen wurden von W. Feitknecht die basischen Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate und Sulfate des Zinks eingehend untersucht. W. Lotmar bestimmte teilweise die Struktur von $ZnCl_2 \cdot 4\,Zn(OH)_2$. Von diesen kristallisiert nur das in hoch konzentrierter Lösung entstehende $ZnCl(OH)$ (73) in einem Einfachschichtengitter. Alle übrigen besitzen Doppelschichtengitter (41).

Je nach Bildungsbedingungen liegen diese Verbindungen in grob dispersen Formen mit komplizierten Gittern oder in laminardisperser Ausbildung vor. Nur von $ZnCl_2 \cdot 4\,Zn(OH)_2$ konnten genügend große Einkristalle erhalten und als solche röntgenographisch untersucht werden (64). Die Strukturermittlungen der übrigen Verbindungen mußten auf Grund von Pulveraufnahmen erfolgen. Diese konnten in vielen Fällen auch indiziert werden. Zur Strukturbestimmung wurden aber noch andere Methoden und topochemische Ergebnisse beigezogen.

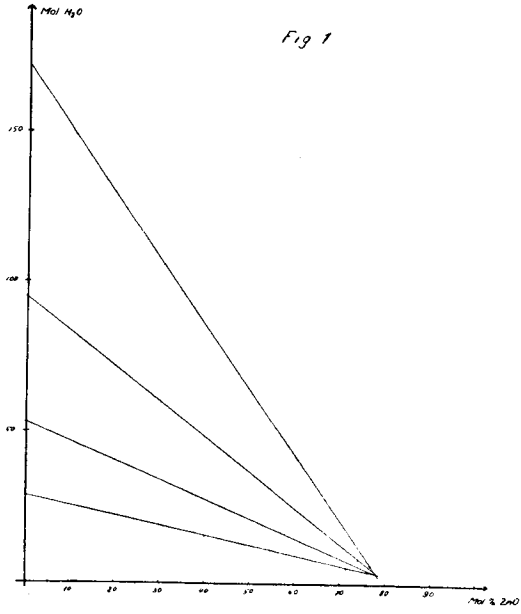
Foussereau und Schindler (130, 107, 103, 109) stellen fest, daß basische Zinkacetate sich beim Eindampfen einer neutralen Zn-Acetatlösung bilden, und beim Lösen von Zinkoxyd in kochender Zinkacetatlösung und nachherigem Verdünnen mit Wasser. V. Auger und I. Robin (106) stellten ein dem basischen Be-Acetat analoges basisches Zn-Acetat her durch Sublimieren von Neutralem Zn-Acetat im Hochvakuum bei 250°. Formel: $Zn_4O(OOCCH_3)_6$. Seine Struktur wurde von J. Wyart (112) bestimmt. Es kristallisiert kubisch mit 8 Molekülen pro Elementarzelle.

2. Chemische Zusammensetzung

Da die basischen Salze nur im Gleichgewicht mit einer Zinkacetatlösung beständig sind, können sie nicht ausgewaschen und somit nicht isoliert werden. Es wurde daher die nach I. Maeda modifizierte Methode von Schreinemakers angewandt, wie sie auch von W. Feitknecht (52) beschrieben und mit Erfolg verwendet wurde.

Je 50 ccm einer ca. 0,3n, 0,5n, 1,0n und 2,0n Zinkacetatlösung wurden mit 100, 150, 200 und 300 mgr. Zinkoxyd versetzt und bei Zimmertemperatur geschüttelt. In einem Filtertiegel wurde dann die Lösung soweit abgesogen, bis der Rückstand breiartige Konsistenz hatte. Dieser wurde dann zwischen zwei Tonplatten gepreßt und vom trockenen Produkt sofort die Elementaranalyse gemacht.

In Fig. 1 wurden auf der Ordinate die Anzahl Mole Wasser und auf der Abszisse die dazu gehörenden Molprozente Zinkoxyd der Lösung und des Rückstandes aufgetragen. Der Schnittpunkt zweier Geraden ergibt die Zusammensetzung des Bodenkörpers, der mit der entsprechenden Lösung im Gleichgewicht ist.



Die Mischung wurde in Flüssigkeitsflaschen von 100 ccm Inhalt mit eingeschliffenem paraffiniertem Glasstopfen auf der Schüttelmaschine während sechs Tagen geschüttelt und unter täglichem Umschütteln noch ein halbes Jahr stehen gelassen.

Die Auswertung der Schnittpunkte ergab das Verhältnis

$$1\ ZnAc : 3{,}53\ ZnO : 16{,}1\ H_2O.$$

In einer zweiten Versuchsreihe, in der nur sechs Tage geschüttelt und sofort ausgewertet wurde, hatte sich das Zinkoxyd, das im Gleichgewicht mit der 0,3n-Lösung war, nicht vollständig umgesetzt. Daß die Gleichgewichtskonzentration bei Zimmertemperatur aber unterhalb 0,3n ist, zeigt deutlich Fig. 1, wo nach einem halben Jahr das Zinkoxyd sich auch in dieser Konzentration umsetzt und deshalb die entsprechende Gerade durch den allgemeinen Schnittpunkt geht.

Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur stabil innerhalb einer 0,3n—2,0n-Lösung von Zinkacetat. Wie der Vergleich der beiden Versuchsreihen zeigt, dürfte die Festlegung der untern Stabilitätsgrenze schwierig sein, da in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist. Dies wurde schon von Feitknecht an anderen basischen Zinksalzen festgestellt (52).

3. Kristallstruktur

Folgende Präparate wurden einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen

Ba_{20}: In 50 ccm einer siedenden, ca. 4n Zinkacetatlösung wird allmählich Zinkoxyd eingetragen, bis es sich gerade noch löst. Wenn die dickflüssig gewordene Lösung auf ca. 10 ccm eingedampft ist (6 gr ZnO gelöst), wird sie in 600 ccm siedendes Wasser gegeben. Das ausfallende basische Zn-Acetat wird heiß filtriert. Die Zn-Acetatbestimmung im Filtrat ergab eine 0,247n-Lösung.

Ba_{21}: Basisches Acetat, das beim Abkühlen auf Zimmertemperatur im Filtrat des Ba_{20} ausfiel.

Ba_{22}: Hergestellt wie Ba_{20}, die eingedampfte Lösung jedoch in kaltes Wasser gegeben. Zn-Acetatlösung des Filtrates 1,10n.

Ba_{23}: Hergestellt wie Ba_{22}. Zn-Acetatlösung des Filtrates 0,55n.

Dabei wurden durchwegs auffallend linienarme Diagramme erhalten mit zum Teil scharfen, zum Teil deutlich verbreiterten Interferenzlinien. Sämtliche lassen sich mit einer hexagonalen quadratischen Form indizieren, wobei für die Gitterkonstante a durchgehend der Wert a = 3,13 A. E. erhalten wird, während die Konstante c bei den verschiedenen Präparaten im Bereiche von 13,6 bis gegen 15 A. E. schwankt (Tabelle 1). Diese Größe von c und die Raumerfüllung der Acetatradikale macht für das basische Zinkacetat eine Doppelschichtstruktur wahrscheinlich.

Entsprechend der in der Tabelle angeführten Indizierung sind lediglich Interferenzen vom Typus (001) und (hk0) festzustellen,

Tabelle 1

Material	Intensität *)	$\sin^2\vartheta$	(hkl)	a-Achse in Å. E.	c-Achse in Å. E.	Bemerkungen
Ba_{20}	s	0,0106	002	—	$14{,}9_5$	
	m	0,0 24	100	3,13	—	Schwach verbr.
	ssch	0,1759	008	—	14,7	
	m	0,2435	110	3,12	—	Schwach verbr.
	ssch	0,3249	200	3,12	—	
Ba_{21}	s	0,0032	001	—	13,6	
	s	0,0807	100	3,13	—	Stark verbr.
	m	0,2425	110	3,13	—	Schwach verbr.
	ssch	0,3249	200	3,12	—	
Ba_{22}	sch	0,0120	002	—	14,1	
	sch	0,0807	100	3,13	—	
	sch	0,2418	110	3,13	—	
Ba_{23}	ssch	0,0823	100	3,13	—	
	ssch	0,2425	110	3,13	—	

*) s = stark, m = mittel, sch = schwach, ssch = sehr schwach.

während von Reflexen (hkl) jegliche Anzeichen fehlen. Ein derartiges Interferenzverhalten ergibt sich bekanntlich durch den bei Schichtgittern häufig anzutreffenden Fehlbau nach Art der sog. Arnfelt-Strukturen (69, 114), wobei die einzelnen Kristalle aus verhältnismäßig dünnen, in sich normal gebauten Schichtpaketen von wechselnder Stärke, welche gegeneinander um kleine Beträge verschoben sind, bestehen.

C. Herstellung von ZnO

I. Technische Zersetzung von Zn-Acetat und Zn-Acetat-ZnO-Gemischen

1. Literaturangaben

Von W. Krönig (118, 47) stammt eine Zusammenstellung über die thermische Zersetzung von Metallacetaten. Nach diesen Angaben beginnt sich Zn-Acetat bei 280° zu zersetzen. Bei 340 bis 400° wird die Zersetzung des geschmolzenen Salzes sehr lebhaft und liefert zur Hauptsache CO_2, ziemlich viel Aceton und CH_3COOH. Beobachtet wird die Bildung eines dicken Sublimates. Der Rückstand besteht aus ZnO und wenig Kohlenstoff.

In einem Aluminiumschwelapparat nach Fischer (166, 117) wurden die Zersetzungsprodukte der thermischen Zersetzung folgender Metallacetate untersucht:

Li, Na, K, Cu, Mg, Ca, Ba, Pb, Mn.

Wegen Bildung von Sublimat konnte das Zn-Acetat nicht untersucht werden.

Auf Grund dieser Resultate kommt Krönig zur Annahme von folgendem Reaktionsmechanismus:

$$MeAc \longrightarrow MeO + CO_2 + \text{Aceton.} \qquad \text{I}$$

CO_2 wird dann je nach Basizität des MeO gebunden oder es entweicht.

2. Ausgangsmaterial

Wasserfreies Zn-Acetat wurde erhalten durch rasches Entwässern von kristallwasserhaltigem Zn-Acetat (S. 8) bei 120°. Es konnte dabei nicht vermieden werden, daß sich durch Hydrolyse 1—2 % ZnO bildeten. (Tab. 2.)

Zn-Acetat-ZnO-Mischungen wurden erhalten:

1. Durch Fällung von basischem Zn-Acetat wie S. 11 beschrieben. Der Niederschlag in der mehr oder weniger konzentrierten Zn-Acetatlösung wurde abgenutscht. Wegen seiner fast gelartigen Beschaffenheit konnte auf diese Art jedoch nicht alle Lösung abgesaugt werden. Der so erhaltene Rückstand wurde bei 120° während 12 Stunden getrocknet. Da das basisch gebundene Wasser sehr hartnäckig zurückgehalten wird, enthalten diese Mischungen stets noch Feuchtigkeit. Sie werden mit Ba_x bezeichnet. (Tab. 2.)

2. Durch Trocknen im Trockenschrank bei 120° bildet sich durch Hydrolyse mit dem Wasserdampf der Luft ZnO. Je nach Dauer und Luftfeuchtigkeit konnten so verschiedene Mengen ZnO gebildet werden. Da anzunehmen ist, daß die Verteilung des so entstandenen ZnO nicht homogen ist (S. 37), wurde vor der Zersetzung das ganze Material während 8—10 Stunden in einer Porzellankugelmühle gemischt. Bezeichnung B_x (Tab. 2).

Tabelle 2

Material	Mole		
	Zn-Acetat	ZnO	H_2O
Ba_1	1	1,4	1,3
Ba_2	1	1,3	1,4
Ba_3	1	2,0	2,5
Ba_4	1	1,0	1,0
Ba_5	1	3,2	2,5
Ba_6	1	1,2	0,7
Ba_{15}	1	3,0	1,2
$B_{1,2}$	1	0,5	0,2
B_3	1	0,3	0,2
Ac	1	0,04	0

Die Zusammensetzungen wurden durch Verbrennungsanalysen ermittelt.

Die so hergestellten Mischungen waren hygroskopisch und wurden daher sofort in gut schließende Pulverflaschen eingefüllt.

3. Apparaturen[1])

Für die thermischen Zersetzungen wurden zwei Apparaturen verwendet.

[1]) Die mechanischen Arbeiten wurden vom Institutsmechaniker A. Egli ausgeführt.

1. Druckrohrapparatur «Dap»:

Diese bestand aus einem mit Kupfer ausgefütterten Druckrohr aus Stahl von 81 cm Länge, 3,2 cm innerem und 5,5 cm äußerem Durchmesser, einer elektrischen Heizung und einem Teil für die Kondensation und die Messung der Zersetzungsgase. Letzterer Teil wurde für beide Apparaturen verwendet und ist weiter unten beschrieben.

Das Druckrohr war mit Flanschen verschlossen und wurde mit einer Alkalinitratnitritschmelze (101) geheizt. Als Behälter dieser Schmelze diente ein um ca. 30° gegen die Horizontale geneigter rohrförmiger Behälter von 90 cm Länge und 30 cm Durchmesser. Die Heizung bestand aus acht Bügeleisenheizkörpern zu 450 Watt, die rings um das Rohr angepreßt und nach außen mit Diatomitsteinen isoliert waren. Ferner war am unteren Ende eine Heizplatte von 1800 Watt Leistung angebracht. Durch Oeffnungen auf der Oberseite des Behälters konnte die Temperatur der Heizflüssigkeit oder des Druckrohres gemessen werden.

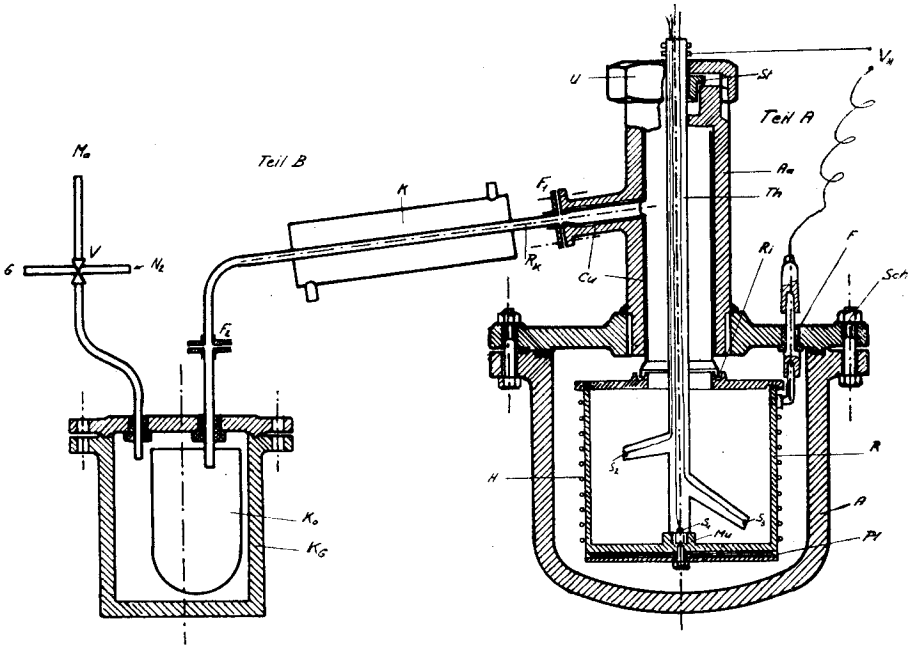
2. Autoklavenapparatur «Aap»: (Fig. 2)

Teil A: Im Autoklav A mit dem Aufsatz Aa befand sich das runde Reaktionsgefäß R aus Kupfer. Dieses wurde durch einen unten angepreßten Heizplattenkörper Pl von 450 Watt und eine Heizwicklung H von 150 Watt geheizt. Durch Aenderung der Heizspannung V_H konnte die Heizleistung reguliert werden.

Der eine Pol führte durch das Thermoelement Th an das Reaktionsgefäß, der andere wurde, mit Fiber isoliert, druckfest durch den Deckel eingeführt. Die Einführung des Thermoelementes war mit einer Stopfbüchse St abgedichtet.

Zur Temperaturmessung diente das Thermoelement Th, das aus einem verzweigten Stahlröhrchen bestand. Durch Verschrauben mit einer am Boden des Reaktionsgefäßes festsitzenden Mutter Mu stand es in leitender Verbindung mit diesem. An den Stellen S_1, S_2 und S_3 waren Konstantandrähte angeschweißt, welche isoliert herausgeführt wurden. Während S_1 zur Messung der Gefäßtemperatur bestimmt war, maßen S_2 und S_3 Temperaturen im Reaktionsgut. Zwischen dem Reaktionsgefäß und der Autoklavenwand waren Asbestschnüre und Asbestpulver gepreßt. Der Gefäßdeckel hatte eine runde Rille Ri, in welche das verlängerte Kupferrohr Cu paßte, das den ganzen Aufsatz Aa auskleidete. Damit das sich bei der Zersetzung bildende Sublimat möglichst weitgehend im schräg nach unten verlaufenden Teil des Aufsatzes zurückblieb, wurde dieser mit einem aufgeschweißten Kühler (in Fig. 2 nicht gezeichnet) versehen.

Fig. 2



Teil B: Ein mit zwei Flanschen F_1 und F_2 versehenes Kupferrohr 22×2 mm mit einem Kühler K aus Eisen diente als Kühlung der Gase. Das Kondensat tropfte in einem druckfesten Gefäß K_g in ein eingesetztes Kochglas Ko. Die nicht kondensierbaren Gase wurden in den Verteiler V geführt. Die mit Ventilen versehenen Anschlüsse führten zu dem Manometer Ma, der Gasuhr oder dem Gasometer G und zur Stickstoff-Flasche N.

4. Messungen des Reaktionsverlaufes:

Es wurden die entwickelten Gasmengen und der Temperaturgang zeitlich verfolgt. Variiert wurden die Zusammensetzung der Zn-Acetat-ZnO-Gemische, die Aufheizungsgeschwindigkeit und der Stickstoffdruck, unter welchem die Zersetzung stattfand.

II. Hydrolyse mit Wasserdampf

2 gr wasserfreies Zn-Acetat hatten sich in einem Porzellantiegel bei 100° im Trockenschrank nach 36 Tagen vollständig in ZnO um-

gesetzt. Daß diese Zersetzung auf einer Hydrolyse mit Wasserdampf beruhte, zeigte folgender Versuch:

30 gr wasserfreies Zn-Acetat wurden in einem Glasrohr in einem Röhrenofen auf 120° erhitzt. Es wurde mit konzentrierter Schwefelsäure, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknete Luft darüber geleitet. Nach sechs Tagen war noch keine Gewichtsabnahme festzustellen. Ebenfalls zeigten die mit Natronkalk gefüllten, am Ende des Glasrohres angebrachten U-Röhrchen keine Kohlensäure an.

Nachdem feststand, daß die Zersetzung im Trockenschrank auf Hydrolyse

$$\begin{array}{l} Zn\,(OOCCH_3)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow \left(Zn\,(OH)_2\right) + 2\,CH_3COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad ZnO + H_2O \end{array} \qquad \text{II}$$

zurückzuführen war, wurden in einer speziellen Versuchsanordnung die Hydrolysenbedingungen untersucht.

Die Literaturangaben über die Hydrolyse fester Salze mit Wasserdampf beschränken sich auf einige wenige Fälle.

Nach Balarew (30, 31) geben

KBr, K_2SO_4, NaCl, KCl im Luftbad bei 300—400°

Hydrolyse mit oberflächlich absorbiertem Wasser. Die Salze zeigen nachher alkalische Reaktion.

P. L. Robinson (94) hydrolisierte $SrBr_2$, $BaCO_3$, $SrSO_4$ usw. in schwach gespanntem Wasserdampf. Er bestimmte die Säure im Dampf.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

Entwässertes Zn-Acetat bekannter Korngröße wurde in einer Schicht auf eine längliche Glasplatte gebracht. Diese legte man in ein Glasrohr von 1,5 cm Durchmesser und heizte das Ganze mit einem Röhrenofen hoher Temperaturkonstanz. Vor dem Glasrohr befanden sich je eine Fritten- und eine Spiralwaschflasche mit dest. Wasser, welche in einem Thermostaten eintauchten. Hinter dem Glasrohr waren zwei Kochgläser angeschlossen, in die je eine Meßelektrode eines Philoskopes [1]) tauchte. Durch diese ganze Apparatur konnte man Luft strömen lassen, deren Wasserdampfpartialdruck durch die Thermostatentemperatur bestimmt wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Strömungsmesser und einer Gasuhr gemessen. Die entstehende Essigsäure wurde mit Wasser in den beiden Kochgläsern

---

[1]) Leitfähigkeitsmeßinstrument von Philips.

absorbiert und konduktometrisch bestimmt, nachdem die Skala des Philoskopes mit bekannten Essigsäurekonzentrationen geeicht worden war.

D. Untersuchung von Zinkoxyd

I. Einleitung

1. Aktive Zustände

Nach Fricke und Hüttig (127, 52) ist ein Körper aktiv, wenn er nicht im stabilen Zustand ist. Ein Maß für die Aktivität gibt uns die Abnahme des Wärmeinhaltes beim Uebergang des aktiven Körpers in den stabilen Zustand. Thermodynamische Aktivität, in der Folge einfach als Aktivität bezeichnet, ist der Ueberschuß an freier Energie, den ein Mol eines Stoffes im aktiven Zustand gegenüber einem Mol des gleichen Stoffes im stabilen Zustand besitzt. Aktive Zustände können auf verschiedenen Ursachen beruhen. Vor allem kommen hierfür in Frage:

1. Ein Stoff, aus normal gebauten Kristallen bestehend, ist in bezug auf eine zweite Modifikation instabil, Verhältnisse, wie sie im Hinblick auf die sehr häufigen Polymorphieerscheinungen nicht selten anzutreffen sind. Dabei kann ein Stoff gar in mehreren Formen, nicht nur in deren zwei, auftreten, woraus sich speziell bei den Oxyden und Hydroxyden eine große Mannigfaltigkeit polymorpher Zustände ergibt, wie etwa das folgende Beispiel zeigt (51):

$$\text{Amorphes } Zn(OH)_2 \xrightarrow{2{,}7\ \text{Kcal}} \alpha\text{-}Zn(OH)_2 \xrightarrow{0{,}1\ \text{Kcal}} \beta\text{-}\gamma\text{-}\delta\text{-}Zn(OH)_2 \xrightarrow{0{,}2\ \text{Kcal}} \text{stabil } \varepsilon\text{-}Zn(OH)_2$$

Besondere Aktivität kommt dabei den in Umwandlung begriffenen Stoffen zu, bekannt unter der Bezeichnung Hedvalleffekt (123). Man bezeichnet damit die Tatsache, daß feste Stoffe bei polymorphen Umwandlungen vorübergehend einen Zustand besonders hoher Reaktionsfähigkeit durchschreiten.

Ein Stoff kann auch die Gitterstruktur seines Ausgangsstoffes oder doch einen damit nah verwandten Aufbau besitzen, obgleich sein stabiler Zustand eine andere Struktur hat. Vorsichtiges Entwässern von Calciumsulfathemihydrat führt zu wasserfreiem Cal-

ciumsulfat (Halbanhydrit) mit einem Gittertypus ähnlich der Ausgangssubstanz (30, 102). Bei Erhöhung der Temperatur wandeln sich solche Formen im allgemeinen in die stabilen Modifikationen um.

2. Gitterbaufehler. An solchen werden allgemein unterschieden:

1) Gitterdehnungen oder Gitterschrumpfungen,
2) Gitterkonstantenschwankungen,
3) Gitterstörungen von periodischem Charakter,
4) Unregelmäßige Gitterstörungen,
5) Besondere Störungstypen von Kristallstrukturen, ihrerseits mit den besonderen Verhältnissen einer Struktur in Beziehung stehend, und vor allem bei Schichtgittern (etwa als sog. Arnfeltstrukturen bekannt).

Diese verschiedenen Abweichungen vom vollkommen regelmäßigen Gitterbau können einzeln oder einander überlagert auftreten. Sie lassen sich auf röntgenographischem Wege nachweisen (14, 23, 17, 134) und auch ihrem Ausmaße nach einigermaßen kennzeichnen. Vom gestörten Kristallgitter ausgehend, ergeben sich in vielen Fällen stetige Uebergänge zu vollkommen oder nahezu amorphen Phasen, wobei auch diese wiederum in Kombination mit kristallisierten Anteilen erscheinen können. Für die Existenz, aber auch für die Art und das Ausmaß von Gitterstörungen irgend welcher Art sind zunächst die Bedingungen des Kristallwachstums maßgebend, indem beispielsweise bei tiefer Temperatur rasch erfolgende Kristallbildung besonders gerne zu Kristallen mit weitgehend beeinträchtigter Gitterordnung führt. Sodann können weitere Gitteranomalien durch mechanische Beanspruchung, durch Umwandlungsvorgänge, Ausscheidungs- oder Zerfallsprozesse in den Kristallen u. a. m. hervorgerufen werden. Sehr oft wird die Haltbarkeit gestörter Gitter durch die Anwesenheit von Fremdstoffen entschieden erhöht und damit die Ausheilung des Kristallgitters erst bei wesentlich höherer Temperatur ermöglicht.

3. Der Stoff tritt in feiner Zerteilung auf:

Die experimentellen Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit zeigten schon lange, daß diese nicht vom chemischen Charakter allein, sondern zum Beispiel auch vom Zerteilungsgrad abhängig ist. Die mit dieser Erscheinung verbundenen Verhältnisse wurden vor allem im Rahmen der Kolloidchemie sehr eingehend untersucht. Die durch Abnehmen der Größe der Primärteilchen (das heißt der Abmessungen der in sich kohärenten Gitterstücke) bedingte Oberflächenvergrößerung bestimmt bei bekannter Oberflächenspannung die Erhöhung des Wärmeinhaltes. Ergebnisse über Primärteilchengröße und Aktivität veröffentlichte besonders Fricke (29, 51, 67, 22, 13).

Auf das chemische Verhalten hat die Aktivität verschiedenartige Einflüsse:

1. Verschiebung des Gleichgewichtes:

Die Erhöhung des Energieinhaltes hat unter anderem zur Folge, daß sich die Gleichgewichte von Reaktionen mit aktiven Stoffen verschieben, gegenüber solchen mit den gleichen Stoffen im stabilen Zustand. Die erste diesbezügliche Beobachtung machte Mittasch (20), welcher feststellte, daß das Gleichgewicht $Ni + 4\,CO \longrightarrow Ni(CO)_4$ beim Uebergang von Ni-Blech zu Ni-Staub stark nach rechts verschoben wird.

Aehnliche Beobachtungen sind seither sehr viele gemacht worden. Zu erwähnen wären vor allem Beispiele am Reaktionstyp

$$AB_{fest} \longrightarrow A_{fest} + B_{Gas} \quad (8, 19, 25, 34, 38, 48, 78)$$

Der Zersetzungsdruck von AB_{fest} zeigt sich abhängig von der Aktivität des entstehenden festen Stoffes A_{fest}. Und zwar treten erheblich kleinere Zersetzungsdrucke auf für aktive A_{fest}, entsprechend der größeren Reaktionswärme W_p

$$4{,}573 \log p_{CO_2} = -\frac{W_p}{T} + \Delta S$$

2. Erhöhung der Reaktionsfähigkeit im festen Zustand:

Hedvall und Tammann haben als Erste gezeigt, daß feste Stoffe ohne Anwesenheit einer Gas- oder Flüssigkeitsphase reagieren können (25). Dabei können die Reaktionstemperaturen ziemlich weit vom Schmelzpunkt entfernt sein. Auch in solchen Fällen können aktive Zustände eine erhöhte Reaktionsbereitschaft bewirken, die dann besonders auffällt, wenn die Reaktionsfähigkeit an inaktiven Stoffen sich in relativ geringen Grenzen hält. So zeigt Hüttig (9) an Hand röntgenographischer Untersuchungen, daß bei Erhitzen von inaktiven ZnO-Cr_2O_3-Gemischen auf 300—500° die Linien beider Oxyde unabhängig voneinander erscheinen. Ist jedoch der ZnO-Anteil aktiv, so zeigt das Röntgenogramm im gleichen Temperaturgebiet neue Linien, die weder den Oxyden noch dem sich erst bei 500° bildenden Spinell zuzuordnen sind, sondern auf eine Zwischenverbindung deuten. Der Spinell ist je nach Herstellungsbedingungen wenig bis gar nicht wirksam, während die bei 300—500° entstehende Verbindung sehr aktiv ist.

3. Veränderung chemischer Eigenschaften:

R. Fricke (44, 7) konnte an Zinkoxyd zeigen, daß das Adsorptionsverhältnis Alkali/Säure in hydrolysierenden Salzlösungen ab-

hängig ist von der Aktivität, und zwar nehmen mit steigender Aktivität die basischen Eigenschaften zu.

4. Katalytische Eigenschaften:

Aktive Stoffe sind besonders reaktionsfähig und oft katalytisch sehr wirksam. Im übrigen sind gute Kontaktstoffe wohl auch aktive Stoffe, doch braucht das Umgekehrte nicht immer der Fall zu sein, da die Gründe des erhöhten Wärmeinhaltes verschieden sein und sich deshalb auch verschieden auswirken können, ganz abgesehen von der Notwendigkeit der chemischen Spezifität des Katalysators (5, 119).

Die Zahl der in der Literatur veröffentlichten Arbeiten über den Zusammenhang zwischen der Aktivität und der katalytischen Wirksamkeit ist noch sehr klein. Zu erwähnen wären die Arbeiten von A. Mittasch über die katalytische Aktivität von Eisenkatalysatoren, welche zeigen, daß die Pyrophorität mit der Aktivität weitgehend parallel geht. Später konnte gezeigt werden (15, 18, 26, 27), daß in diesem Falle die Pyrophorität nicht nur, wie man früher annahm, allein durch einen extrem dispersen Zustand des Eisens, sondern auch durch diesem anhaftende Gitterstörungen bedingt ist. K. Frolich (99) und Aborn (90) stellen einen Zusammenhang fest zwischen den Spaltprodukten, die beim Methanol an ZnO-CuO-Mischkatalyten entstehen, und den Gitterkonstanten der Komponenten, die wiederum vom Mischungsverhältnis abhängig sind. Ferner fand Eckell an kalt verformten Ni-Blechen eine Parallele zwischen der Verwaschung des $K\alpha$-Dublettes, ihrerseits ein Maß für den Grad der durch die Kaltbearbeitung bewirkten Störung der Gitterordnung, und der Wirksamkeit bei der C_2H_4-Hydrierung. In einer Untersuchung von G.-M. Schwab und H. Nakamura (37) wird erstmalig eine Beziehung hergestellt zwischen katalytischer Wirksamkeit und röntgenographisch festgelegten Ursachen der Aktivität. Es wird der Zerfall von N_2O am gut untersuchten MgO (12) und CuO (6) gemessen. Beim Erhitzen der Oxyde ändern sich das Ausmaß der Gitterstörungen und der Gehalt an röntgenamorphen Anteilen und gleichzeitig damit auch deren katalytische Wirksamkeit.

2. *Das aktive Zinkoxyd*

Allgemein gilt, daß an Oxyden sich eine um so größere Aktivität erreichen läßt, je tiefer die Temperatur ihrer Herstellung gewählt wird, und je rascher ihre Bildung erfolgt. Diese Verhältnisse treffen in besonders ausgesprochener Weise beim Zinkoxyd zu und sind hier bereits der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.

Unter normalen Verhältnissen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in normal gebautes Zinkoxyd unendlich klein. Bei 430° kann sie meßbar werden, wie aus kinetischen Messungen bei der $ZnCO_3$-Zersetzung gefolgert werden kann (25). Zwischen 450 und 550° verschwinden die individuellen Merkmale rasch (33). Dies entspricht der Temperatur, bei welcher die Atome beginnen, in merklicher Weise die Plätze zu wechseln (33, 35). Reste der Aktivität bleiben auch erhalten bei sehr hohem und sehr langem Erhitzen (35). Bei hoch aktiven Oxyden ließ sich der Wärmeinhalt durch längeres Erhitzen auf nur 100° herabsetzen (38). Aus $Zn(OH)_2$ entstandenes Oxyd kann je nach Zersetzungstemperatur und Zersetzungsgeschwindigkeit Energiedifferenzen bis zu 1,3 Kcal pro Mol aufweisen (36). Sogar durch Zerkleinern im Mörser allein konnten die katalytische Wirksamkeit und der Wärmeinhalt teilweise erhöht werden.

Zusammenstellung der Herstellungsarten:

Oxydation von Zink (32)

Dehydratation von amorphem und kristallisiertem Hydroxyd (32 u. a. m.)

Thermische Zersetzung von Zn-Oxalat (25)

Thermische Zersetzung von Komplexverbindungen des Zn-Oxalates (39, 56)

Thermische Zersetzung von $ZnCO_3$ (25)

Thermische Zersetzung von basischem $ZnCO_3$ (32)

Thermische Zersetzung von $Zn(NO_3)_2$ (32, 37).

Thermische Zersetzung von Zn-Formiat (39), nicht weiter untersucht, da das Schmelzen die topochemischen Eigenschaften zerstöre.

Thermische Zersetzung von Zn-Acetat und Zn-Stearat sollen zu kohlenstoffhaltigen Produkten geführt haben und wurden daher ebenfalls nicht weiter untersucht.

Nach Hüttig (46) läßt sich die Aktivität des Zinkoxydes nicht zurückführen auf verschiedene Modifikationen, auf Gitterdehnungen oder auf das Vorkommen amorpher Zustände, sondern allein auf Kristallbaufehler und Eigentümlichkeiten des Porensystems. Es zeigte sich z. B., das das Kapillarvolumen (Adsorptionsmessungen) bei einem Zinkoxyd aus $ZnCO_3$ kleiner ist als bei einem Zinkoxyd aus Zn-Oxalat.

Die Röntgenuntersuchungen von Fricke (36, 52) bestätigen diese Vorstellung, indem sie experimentell nachweisen, daß die Aktivität des Zinkoxydes in der Tat auf unvollkommener Gitterdurchbildung beruht und keinerlei Anzeichen für das Vorliegen anderer Modifikationen oder ein Auftreten von Gitterdehnungen bestehen. Auch die Teilchengröße der aktiven Präparate war nicht so stark verringert

(a-Achse 3000 A.E., c-Achse 400 A.E.), daß die vergrößerte Oberfläche für den erhöhten Wärmeinhalt in erheblichem Maße verantwortlich gemacht werden könnte. Aus dem Verlauf der Interferenzintensitäten folgt, daß es sich bei der Störung des Gitterbaues der Zinkoxydkristalle um unregelmäßige Gitterstörungen, ihrerseits der Aufrauhung des Gitters durch eine erhöhte, eingefrorene Wärmebewegung vergleichbar, handeln muß.

Nach Schleede (37) kann ein teilweiser Zusammenhang zwischen Kristalldimension und katalytischer Wirksamkeit festgestellt werden. Bloß 4.10^{-6}cm große Zinkoxydkristallite (röntgenographisch bestimmt) zeigen sich mehr als zehnmal wirksamer als diejenigen, die im Röntgenogramm scharfe Linien geben (10^{-5} cm). Wie jedoch die Adsorptionsversuche mit CO_2 (S. 45) zeigen, ist die adsorbierte Menge auch von der Aktivität abhängig. Man darf nicht aus einer großen Adsorptionsfähigkeit auf eine große Oberfläche schließen, sofern die aktiven Zentren nicht blockiert oder energetisch auf gleiche Stufe gebracht werden.

Nach Hüttig (32) zeigen Teilchengrößenunterschiede oberhalb 10^{-3} cm keine Unterschiede (ZnO aus $ZnCO_3$ entstanden) in der katalytischer Wirksamkeit. Dagegen zeigt sich, daß Zinkoxyde durch thermische Zersetzung komplexer Zn-Oxalate (39) hergestellt, bei der Methanolspaltung je nach Ausgangsstoff verschieden wirken. Es gibt Zinkoxyd, das fast nur CO und H_2 bildet. Andere Zinkoxyde geben fast nur Methylformiat. Die katalytisch wirksamen Stellen sind nicht nur der Zahl nach, sondern auch ihrer spezifischen Beschaffenheit nach verschieden. Ein Einfluß des Kohlenstoffgehaltes war nicht festzustellen. Nicht der chemische Charakter, sondern der Kristallcharakter des Ausgangsstoffes soll für die katalytische Wirksamkeit und Spezifität bestimmend sein. Gut kristallisierte Ausgangsstoffe wie Zn-Oxalat und $ZnCO_3$ geben gute Katalyten, während Zinkoxyd aus amorphem Material schlechtere Katalyten geben.

Ueber den Zusammenhang zwischen Aktivität und katalytischer Wirksamkeit läßt sich auf Grund von Literaturangaben folgendes aussagen:

Hüttig (9, 10, 32, 33, 39) veröffentlichte einerseits umfangreiche Arbeiten über den Einfluß von Ausgangsmaterial, Schüttdichte, Herstellungsbedingungen auf die katalytische Wirksamkeit von Zinkoxyd. Andererseits untersuchte Fricke die Aktivität in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen und brachte sie mit den durch quantitative Auswertung röntgenographisch erfaßten Gitterstörungen in Zusammenhang.

Der Vergleich dieser Ergebnisse zeigt, daß der Gitterstörungsgrad und die katalytische Wirksamkeit ähnlich hergestellter Zinkoxyde gleiche Reihenfolge haben. In einer Arbeit von P. J. Iwanikow (75) wird festgestellt, daß die katalytische Wirksamkeit von Zinkoxyd bei Erhitzen auf 500—700° stark abnimmt, obschon die Gitterkonstante gleich bleibt, und eine Zunahme der Kristallitgröße durch Sinterung erst bei 770° beginnt, so daß anzunehmen ist, es bestehe die am Zinkoxyd eintretende Veränderung lediglich in einer Erholung und Ausheilung seiner Kristalle. Ferner soll nach unveröffentlichten Versuchen von H. Scheuermann (11) eine Parallele bestehen zwischen katalytischer Wirksamkeit und Lösungswärme.

Die Schwierigkeiten für einen quantitativen Vergleich zwischen Aktivität und katalytischer Wirksamkeit sind groß. Sie bestehen u. a. in folgendem:

Die Sekundärstruktur (Verwachsung der Kristallite) beeinflußt nicht nur die zugängliche Oberfläche, sondern auch die aktiven Stellen, währenddem sich die röntgenographisch oder kalorimetrisch gemessene Aktivität auf das ganze Volumen eines Stoffes bezieht. Ferner zeigten Messungen an Gasgleichgewichten (8) und Löslichkeitsbestimmungen von Zinkoxyd in NaOH, daß die Aktivität in einem inhomogenen Verteilungsgrad auftritt (45). Immerhin muß sich die Aktivität beim Zinkoxyd auf die Oberfläche auswirken, wie die Adsorptionsmessungen von Fricke (44) in hydrolysierenden Salzlösungen beweisen.

II. Schüttdichte

Das Zersetzungsprodukt bildete je nach Zersetzungsbedingungen eine mehr oder weniger erhärtete, poröse Masse von ZnO. Diese wurde zerkleinert und die Siebfraktion 4—10 mm zur Bestimmung der Schüttdichte verwendet. Die Körner füllte man in ein Glasrohr von 15 mm innerem Durchmesser und rüttelte sie kräftig ein. Das abgelesene Volumen dividiert durch das Gewicht ergab die Schüttdichte. Die Zahlen sind Mittelwerte aus drei bis sechs Messungen.

III. Mikroskopische Untersuchungen

Es wurden sämtliche Rückstände mikroskopisch untersucht bezüglich Korn- und Kristallgröße sowie Kristallform. Die Präparate wurden hergestellt durch Zerreiben eines Kornes auf einem Objektträger mittels Spatel oder Deckglas.

IV. Katalytische Prüfung

Die katalytische Aktivität von ZnO-Kontakten haben H. Adkins und Ph. D. Perkins (86), D. F. Smith (88), H. H. Storch (89), W. K. Lewis (96), E. Audibert (98), J. R. Huffman (87, 100), K. Frolich (97, 99), W. Rogers (84), G. Natta (113), Aborn (90), F. Bischof (83), ferner G. F. Hüttig (32, 39, 33, 9), H. Dohse (24), A. Schleede (3) am Methanol- und am Aethanolzerfall (10) gemessen. ZnO wurde nach den auf S. 22 zusammengestellten Methoden hergestellt.

Es existieren weiter verschiedene Patente über die Verwendung von ZnO als Katalyt bei der Methonalsynthese, Zusammenstellung bei W. K. Lewis (124) und Hüttig (169).

Als Zerfallsprodukte wurden in allen Fällen besonders H_2 und CO, ferner wenig CO_2 und CH_4 und Spuren von HCOOH, CH_2O und $HCOOCH_3$ erhalten.

H. Dohse findet auf Grund von kinetischen Messungen, daß der Methanolzerfall am ZnO im Temperaturgebiet von 290° bis 350° eine Folgereaktion ist.

$$\begin{array}{ccc} CH_3OH & \xrightarrow[\mathrm{I}]{} & CH_2O + H_2 \\ & & \downarrow \mathrm{II} \\ & & CO + H_2 \end{array}$$

Er bestimmt für beide Reaktionen I und II die Aktivierungswärmen.

Nach älteren Angaben (118, 128) soll an ZnO bei 350° CH_2O noch nicht zerfallen, was jedoch wahrscheinlich auf die Verwendung von wenig aktivem ZnO zurückzuführen ist.

G. F. Hüttig (10) zeigt durch Temperaturmessungen im Katalytraum, daß eine kinetische Auswertung solcher Versuche wegen der ungleichmäßigen Temperaturverteilung recht ungenau wird. Die Resultate der vorliegenden Versuche wurden daher in dieser Richtung nicht ausgewertet.

Die Zinkoxyde aus unseren Versuchen wurden auf ihre katalytische Wirksamkeit in der in Fig. 3 skizzierten Apparatur geprüft.

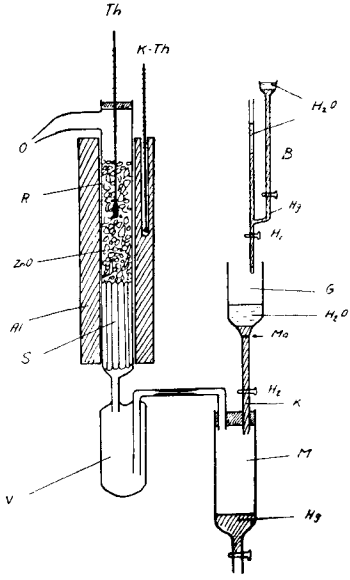
Das Glasrohr R vom inneren Durchmesser 14,5 mm wurde in seinem unteren Teil mit Glasstäben S von 9 cm Länge gefüllt. Darüber schichtete man das ZnO vom Korndurchmesser 3—6 mm bis auf die Höhe von 7 cm. Zwecks guter Temperaturverteilung wurde der Katalytraum durch ein mit einer Heizwicklung versehenes Al-Rohr von 11 mm Wandstärke geheizt.

Das Kontaktthermometer K-Th wurde so eingestellt, daß die Temperatur im Katalytraum 310° betrug. Da die Zersetzung von

CH_3OH endotherm vor sich geht, mußte bei katalytisch hoch aktiven ZnO etwas stärker geheizt werden.

CH_3OH wurde durch Verdrängung mit Hg aus M durch ein kapillar verengtes Glasröhrchen in das elektrisch auf ca. 300° geheizte Verdampfungsgefäß V getrieben. Von hier aus gelangte der Dampf in den Katalytraum, nachdem er sich vorher an den Glasstäben S auf 310° erwärmt hatte. Der unzersetzte Methanoldampf

Fig. 3



wurde nach O in einem Liebigkühler kondensiert und in einem wassergekühlten Kondensationsgefäß gesammelt. Die Zersetzungsgase wurden isobar aufgefangen, gemessen und analysiert.

Das Gefäß G enthielt das Hg, das man durch die Kapillare K bis zur Marke Ma in M (Hahn H_2) fließen lassen konnte.

Aus der Bürette B konnten gemessene Mengen Hg in G gegeben werden. Zum Schutz vor Oxydation wurde das Hg mit H_2O überschichtet.

Im Kondensat konnte nur CH_3OH festgestellt werden.

Die Gasanalysen ergaben:

für katalytisch hoch akt. ZnO	68 % H_2	30 % CO	2 % CO_2
für katalytisch wenig akt. ZnO	73 % H_2	18 % CO	9 % CO_2

Die Anreicherung an CO_2 bei wenig aktivem ZnO ergibt sich aus der Reaktion $2\ CO \longrightarrow C + CO_2$. Wirklich konnte bei diesem eine C-Abscheidung am oberen Ende des Katalytrohres beobachtet werden. ZnO mittlerer katalytischer Aktivität ergeben 3 %—8 % CO_2.

Als vergleichende Größe für die katalytische Aktivität wurde daher die Anzahl ccm Gas, die pro Minute und 10 gr Katalyt bei 310° entwickelt wurde, genommen. Die erwähnte gesetzmäßige Aenderung in der Zusammenstellung des Gases verstärkt also den vergleichenden Wert dieser Größen, indem bei katalytisch weniger aktivem ZnO durch Abscheidung von C aus 2 CO die Gasmenge abnimmt.

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde in allen Versuchen durch Verwendung der gleichen Kapillare K auf 80 ccm Dampf pro Minute gehalten. Die Gasentwicklung war regelmäßig und wurde erst gemessen, nachdem sie während mindestens 15 Minuten konstant war (was meistens nach Durchfluß von 4—5 cm^3 CH_3OH der Fall war).

V. Röntgenographische Prüfungen

1. Einleitung

Ueber die quantitative Erfassung unregelmäßiger Gitterstörungen, wie sie beim Zinkoxyd vorhanden sind (S. 22 f.), berichten R. Fricke und E. Gwinner zusammenfassend (23,17). Allgemein äußert sich diese Art der Gitterstörungen in einem verstärkten Abfall der integralen Interferenzintensitäten mit zunehmendem Ablenkungswinkel.

Für die Intensität der Interferenz (hkl) eines beliebigen Gitters mit beliebiger Basisgruppe, beobachtet in einem Pulverdiagramm, gilt bei Wegfall des Einflusses der Primär- und Sekundärextinktion (Teilchengröße $< 10^{-4}$ cm):

$$I_{hkl} = K\,p\,A\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{2\sin^2\vartheta\cdot\cos\vartheta}\left|\sum i\,S_i\,F_i\,e^{-Mi}\right|^2 \quad 1)$$

wobei

I_{hkl} = Intensität der Interferenz (hkl).

K = eine für den ganzen Film, von Belichtung, Entwicklung usw. abhängige Konstante.

p = Flächenhäufigkeitszahl der Interferenz (hkl).

A = eine von der Art der Präparate, ihrer Schüttdichte, Dichte und Zusammensetzung abhängiger Absorptionsfaktor.

ϑ = Ablenkungswinkel der Interferenz (hkl).

S_i = Strukturamplitude und

F_i = Atomfaktor der i-ten Atomsorte.

$M_i = B_i \cdot \sin^2\vartheta / \lambda^2 = 8\pi \overline{\mu_{x_i}^2} \cdot \sin^2\vartheta / \lambda^2$

mit λ = Wellenlänge des verwendeten monochromatischen Röntgenlichtes.

μ_x = Komponente der Amplitude der Wärmeschwingung senkrecht zur reflektierenden Netzebene und somit

$\overline{\mu_x^2}$ = Mittel der Quadrate dieser Komponente.

Da die Gitterstörungen beim ZnO wie «eingefrorene Wärmeschwingungen» behandelt werden können, kann man bei Annahme vollständiger Unabhängigkeit der Störung von der Wärmeschwingung (26, 27) die Amplitude μ_x in zwei Teile μ_x' und μ_x'' (bzw. B', M' und B'', M'') zerlegen.

$\overline{\mu_x'}$ = Mittlere Wärmeschwingungsamplitude

$\overline{\mu_x''}$ = Mittlere Störungsamplitude

Gleichung 1) erhält dann die Form

$$I_{hkl} = K\,p\,A\,\frac{1+\cos^2\vartheta}{2\sin^2\vartheta\cdot\cos\vartheta}\left|\sum i\,S_i\,F_i\,e^{-Mi'}\right|^2 e^{-2B''\sin^2\vartheta/\lambda^2} \quad 2)$$

Verfügt man über eine bezüglich der Intensität streng vergleichbare Aufnahme an einem sicher inaktiven Präparat, bei dem also $\overline{\mu_x''}$ oder B'' = O, so läßt sich aus dem Vergleich entsprechender Interferenzintensitäten an gestörtem und ungestörtem Präparat entsprechend

$$\frac{I_{hkl\ \text{gestört}}}{I_{hkl\ \text{ungestört}}} = e^{-B''\sin^2\vartheta/\lambda^2} = e^{-16\pi^2\overline{\mu_x''^2}\sin^2\vartheta/\lambda^2} \quad 3)$$

$\overline{\mu_x''^2}$ berechnen. Diese Bestimmung von $\overline{\mu_x''^2}$ ist jedoch nur streng gültig, wenn die mittlere Störamplitude aller Atomarten gleich und diese zudem richtungsunabhängig ist.

Für das hexagonale Zinkoxyd dürfte das erste weitgehend der Fall sein, hingegen ist aus Symmetriegründen eine Richtungsabhängigkeit zu erwarten.

2. *Experimentelles*

Zuerst wurden von einigen aktiven und einem inaktiven Zinkoxyd die Gitterkonstanten bestimmt und Interferenzlagen und Intensitäten mit den Literaturwerten verglichen (36, 66, 35). Die Gitterkonstanten stimmten untereinander und mit den Literaturwerten überein, ebenso die Interferenzintensitäten hinsichtlich ihrer relativen Abstufung.

Für die Intensitätsmessungen wurde das Zinkoxyd in immer gleichen Verhältnissen mit Talg und Aluminiumpulver (300 mgr Talg: 200 mgr ZnO: 85 mgr Al) gut gemischt zu Stäbchen von 0,3 mm Durchmesser verarbeitet. Aufnahmedaten: Cu-K-Strahlung, Kameradurchmesser 114,4 mm, Präparat ruhend.

Da die Linien scharf und auch beim ruhenden Präparat homogen geschwärzt, aber nicht verbreitert waren, muß die Teilchengröße im Bereiche von 10^{-4} bis 10^{-5} cm liegen. Durch Zumischen gleicher Mengen Al-Pulver erhält man Vergleichsgrößen für die Intensität. Schwärzungsunterschiede, verursacht durch schwankende Röhrenspannung usw., konnten durch Vergleich mit den Al-Interferenzen ausgeschalten werden. Gleichmäßige Entwicklungsbedingungen wurden dadurch erreicht, daß die aus dem gleichen Bogen geschnittenen Filme (Schleußner Röntgenfilme, doppelt begossen) gleichzeitig im gleichen Bade entwickelt wurden.

Inaktives ZnO wurde durch Glühen bei 1100° während zwei Stunden von aus Zn-Acetat hergestellten ZnO gewonnen. Gleichzeitig mit den Filmen wurde eine Graukeilkopie mitentwickelt und im Densographen nach Goldberg ausgemessen.

Die auf den Filmen vorhandenen Schwärzungen verliefen in allen Fällen proportional dem Logarithmus der Intensität I.

Die Filme wurden mit einem registrierenden Mikrophotometer nach Moll (Kipp und Zonen)[1]) photometriert. Uebersetzungsverhältnis 1:7, Spaltbreite auf dem Film 0,15 mm. Die Planimetrierung der unter den Interferenzmaxima liegenden Flächen ergab, daß diese Fläche proportional der Höhe des Photometerausschlages über der diffusen Schwärzung ist. Es wurde daher als Maß für die Intensität I diese Höhe in mm genommen. Im übrigen waren die Vorschriften von R. Glocker (131) maßgebend.

Bei der in der Folge nach dem von Fricke entwickelten Verfahren vorgenommenen Berechnung der mittleren Störungsamplitude $\sqrt{\overline{\mu_x^{\cdot 2}}}$

---

[1]) Für die Ueberlassung dieser Einrichtung sei an dieser Stelle den Herren Prof. Dr. A. Krupski und Dr. F. Almasy, Veterinär-medizinisches Institut der Universität Zürich, herzlich gedankt.

im Gitter aktiver Zinkoxydpräparate ließ sich durchwegs eine größere oder kleinere Richtungsabhängigkeit der $\sqrt{\overline{\mu_x''^2}}$ -Werte feststellen, indem diese bei den verschiedenen Netzebenen (hkl) in gesetzmäßiger Weise schwanken, wie es die Beispiele in Tabelle 3 belegen. Es zeigt sich allgemein, daß die $\sqrt{\overline{\mu_x''^2}}$ für die Prismenfläche (200) und (300) deutlich kleiner ausfallen als im Falle der Pyramidenfläche (102), (104) und (202).

Tabelle 3

(hkl)	$\sqrt{\overline{\mu_x''^2}}$ in A. E.	
	No. 7	No. 3
(102)	0,124	0,073
(200)	0,106	0,049
(202)	0,136	0,072
(104)	0,116	0,085
(300)	0,092	0,039

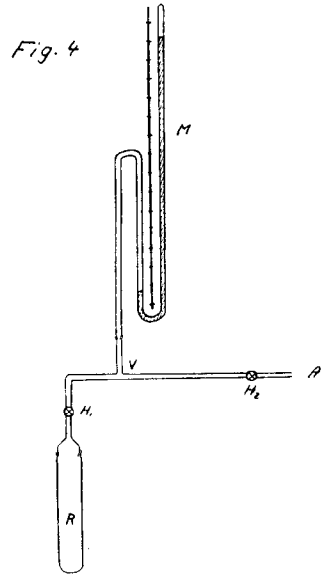
Streng genommen wird der Intensitätsabfall der Interferenzen eines aktiven Stoffes nicht allein durch unregelmäßige Gitterstörungen, sondern auch durch einen allfälligen Gehalt an röntgenamorphen Beimengungen bedingt. Dem mit wachsenden ϑ zunehmenden Intensitätsabfall zufolge der Gitteraufrauhung überlagert sich dann eine allgemeine, winkelunabhängige Schwächung der Interferenzintensitäten.

Zur Feststellung eines solch röntgenamorphen Anteiles benötigt man nach den Angaben von Fricke (23, 17) mindestens zwei Interferenzordnungen an der nämlichen Netzebenenschar. Aus unseren Aufnahmen läßt sich hierfür nur das Interferenzenpaar (200)/(300) verwenden, und zwar ergibt sich hieraus ein 1 bis 4 % betragender röntgenamorpher Anteil. Da weitere Interferenzen verschiedener Ordnung an derselben Netzebene nicht zur Verfügung stehen, daher Kontrollberechnungen des einen Wertes an den (h00)-Linien nicht möglich sind, wird im folgenden der Intensitätsabfall gesamthaft den unregelmäßigen Gitterstörungen zugeschrieben und auf eine

Abtrennung des Einflusses des ohnehin geringen, röntgenamorphen Anteiles verzichtet. Durch die Intensitätsquotienten nach der Gleichung 3) werden die $\sqrt{\mu_x''^2}$ für jene Netzebenen berechnet, deren Reflexe den Aluminiumlinien möglichst nahe benachbart sind, wie dies für die Zinkoxydlinien (102), (200), (202), (104) und (300) der Fall ist. Der aus diesen fünf Einzelwerten berechnete Durchschnitt ergibt dann den Wert, mit welchem der Störungsgrad der einzelnen Proben von aktivem Zinkoxyd gekennzeichnet wird.

VI. Adsorptionsmessungen

Adsorptionsvorgänge sind Oberflächenreaktionen. Die adsorbierten Mengen geben daher ein vergleichendes Maß der Oberflächengröße, falls die Oberflächenbeschaffenheit energetisch vergleichbar ist.



Für sämtliche Versuche wurde die in Fig. 4 skizzierte Apparatur verwendet. Sie bestand aus einem Reaktionsgefäß R von 45,6 ccm Inhalt mit Schliff, dem Manometer M und dem Ansatz A für die Oelvakuumpumpe und die Gasvorratsflaschen. Das Ganze tauchte in

einem Wasserthermostaten von 22°. Der tote Raum zwischen Hahn H_1 und H_2 und der Quecksilberoberfläche des Manometers bildete den Vorratsraum V für die Adsorptionsgase. Der Inhalt ist mit der Manometerhöhe veränderlich. Das Volumen mußte daher in Abhängigkeit des Druckes bestimmt werden. Das evakuierte Gefäß R wurde mit dem Vorratsraum, der mit Wasserstoff von bestimmtem Druck gefüllt war, durch H_1 verbunden und der sich einstellende Druck abgelesen. Nach Einfüllen einer bekannten Menge Quecksilber wurde nochmals gleich vorgegangen und so aus den Volumen- und Druckdifferenzen nach dem Gasgesetz für jeden Druck das Vorratsvolumen V berechnet.

Die Adsorptionsisothermen wurden auf folgende Weise aufgenommen:

Da Zinkoxyd Kohlensäure aus der Luft sehr hartnäckig zurückhält, erhitzte man die Präparate vor der Adsorption bei 10 mm Hg-Druck drei Stunden auf 300°. Dann wurden 16—24 gr in Form von Körnern vom Durchmesser 3—6 mm eingefüllt und evakuiert. Der mit einem nicht absorbierbaren Gas, wie Wasserstoff und Stickstoff, gefüllte Vorratsraum wurde nun mit R verbunden. Die abgelesenen Druckdifferenzen lassen das Volumen des Materials berechnen.

Nach erneutem Evakuieren der ganzen Apparatur bis auf $^1/_{50}$ mm Hg-Druck füllte man den Vorratsraum mit Kohlensäure von Barometerdruck, öffnete H_1 bei geschlossenem H_2 und ließ während der festgesetzten Zeit das Gas einwirken. Dann schloß man H_1, ergänzte das Gas im Vorratsraum bis sich wieder Barometerdruck eingestellt hatte und verband R von neuem mit V. Nach Zugabe der fünften Portion fiel in allen Versuchen der Druck auf ca. 600 mm Hg. Obschon dies noch nicht dem Sättigungsdruck entsprach, wurde hier abgebrochen, da die Genauigkeit mit abnehmenden Druckdifferenzen weniger groß wird.

E. Resultate

I. Thermische Zersetzung

1. Zersetzungsprodukte

Der Rückstand war durch ausgeschiedenen Kohlenstoff grau gefärbt. Drucklos zersetzt ergaben sich heller gefärbte, unter Stickstoffdruck zersetzt dunkler gefärbte Zn-Oxyde. Der C-Gehalt schwankte zwischen 0—1 %. Karbonat konnte in keinem Rückstand

nachgewiesen werden. Die Endtemperatur der Zersetzung überstieg immer 350°.

Das Gas von drucklos zersetztem Zn-Acetat wurde einige Male analysiert. Die Resultate wichen wenig von folgendem Mittelwert ab:

Co_2	15,5 %
CnH_{2n}	3,0 %
Grenz-KH	0,5 %
O_2	0,0 %
CO	0,0 %
H_2	0,0 %

Das Kondensat bestand aus etwa 80 % Aceton, 10 % Essigsäure und 10 % ungesättigten Verbindungen und Aldehyden. Die beiden letzten wurden nachgewiesen durch Titration mit Bromwasser und Kaliumpermanganat.

2. *Messung des Reaktionsverlaufes*

Die zeitlich erfolgte Gasentwicklung reichte aus folgenden Gründen zu einer quantitativen Auswertung nicht aus:

Die Temperaturmessung an verschiedenen Stellen im Reaktionsgut zeigte deutlich, daß die Temperaturverteilung inhomogen und das Temperaturgefälle von der Gefäßwand ins Innere stark abhängig ist vom Zersetzungsgrad und vom Aggregatzustand des Zn-Acetates. Ferner ist das entwickelte Gas nicht unbedingt ein Maß für den Zersetzungsvorgang.

Den Zusammenhang zwischen Beginn und Verlauf der Gasentwicklung einerseits und dem Druck andererseits zeigen Tab. 4 und Fig. 5. Die konstante Aufheizungsgeschwindigkeit zwischen 250 und 370° betrug 0,3 Grad pro Minute. Ausgangsmenge 100 gr, zersetzt in «Dap».

Tabelle 4

Material	Ac			Ba_4		
Druck (Atü)	0	30	60	0	30	60
Beginn der Gasentwicklung	296	302	315	300	304	312

Der Druck wurde zu Beginn des Versuches durch Einfüllen von Stickstoff aus einer Stahlflasche erzeugt und während des ganzen Versuches dadurch konstant gehalten, daß entstehender Ueberdruck durch Ausströmenlassen von Gas bei G (Fig. 2) sofort ausgeglichen wurde.

Als Beginn der Gasentwicklung wurde die Temperatur genommen, bei der sich 10 ccm Gas pro Minute bildeten.

Tabelle 4 zeigt, daß mit Zunahme des Druckes der Beginn der Gasentwicklung nach höheren Temperaturen verschoben wird. Gleich verhielten sich die $B_{1,2}$, B_3, ferner Ba_1 und Ba_2.

Fig. 5

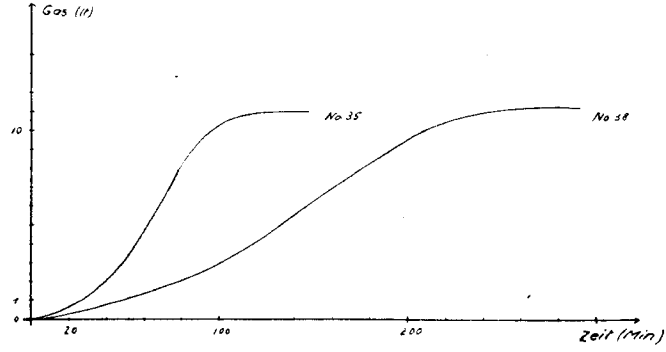


Fig. 5 stellt den zeitlichen Verlauf der Gasentwicklung der Versuche 35 und 38 dar. Material: B_3. No. 35 drucklos, No. 38 unter 30 Atü zersetzt. In beiden Fällen war der Temperaturverlauf der gleiche, 0,3° pro Minute. Vom totalen Gasvolumen aus Versuch 38 wurde der Stickstoffgehalt subtrahiert.

Man erkennt hier nicht nur die erwähnte Verschiebung, sondern auch eine Verlangsamung der Gasentwicklung bei gleichen Temperaturverhältnissen. Gleich verhielten sich die anderen Zn-Acetat-ZnO-Mischungen $B_{1,2}$ Ba_1, Ba_2 und Ba_4. Die zur Anwendung gekommene Gas- und Temperaturmessung ließ keinen Zusammenhang erkennen zwischen dem Oxydgehalt der Mischung und den angeführten Effekten.

Ob die Verschiebung des Beginnes der Gasentwicklung einer Gleichgewichtsverschiebung entspricht, oder ob die Druckanwendung nur eine Verlangsamung der Zersetzung zur Folge hat, läßt sich nicht entscheiden. Da man annehmen darf, daß die Zn-Acetat-Zersetzung irreversibel ist, müßte die Zersetzung über eine reversible Zwischenreaktion gehen, wie sie beispielsweise die Bildung und Zersetzung von

$ZnCO_3$ darstellen würde. Da die thermische Zn-Acetatzersetzung in vorliegender Arbeit rein präparative Bedeutung hatte, wurde diese Frage nicht weiter verfolgt.

Zur Frage, ob die Zn-Acetatzersetzung ein durch ZnO autokatalytisch beschleunigter Vorgang sei, sollen einige Beobachtungen angeführt werden:

In der S. 17 erwähnten Apparatur wurden folgende Mischungen in ein Schiffchen eingefüllt:

Probe A 20 gr Ac
Probe B 20 gr Ac + 10 gr bei 1100° inaktiviertes ZnO (Mischung im Porzellanmörser)
Probe C 30 gr Ba_4

Im scharf getrockneten Luftstrom wurden sie während sechs Tagen auf 200° erhitzt. Nach Umrechnung auf gleiche Acetatmengen ergeben sich folgende Resultate, erhalten durch Verbrennungsanalyse des Rückstandes und Kohlensäurebestimmung in den mit Natronkalk gefüllten U-Röhrchen:

Probe A	5,5 % Acetat zersetzt
Probe B	27,8 % Acetat zersetzt
Probe C	32,4 % Acetat zersetzt

Man erkennt daraus, daß Autokatalyse vorliegt, und zwar ist die autokatalytische Wirksamkeit des ZnO von seiner Aktivität abhängig.

II. Hydrolyse mit Wasserdampf

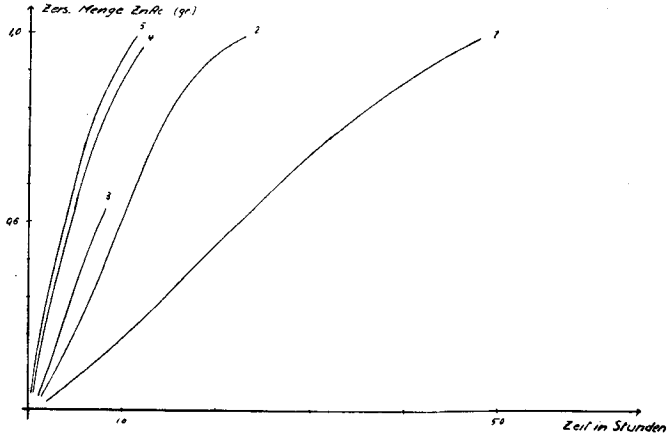
Die Resultate sind in Fig. 6 dargestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Luft-Wasserdampf-Gemisches betrug in allen Versuchen 12 l pro Stunde. Der Wasserdampfpartialdruck wurde von der Thermostatentemperatur bestimmt und der dadurch bedingte Wassergehalt durch Adsorption an $CaCl_2$ kontrolliert. Das Zn-Acetat wurde vor den Versuchen entwässert. Dabei blieb die äußere Kristallform erhalten, es trat jedoch eine Trübung ein. Die röntgenographische Untersuchung an einem nadeligen Einkristall vor und nach dem Entwässern ergab folgendes:

Bei der Drehkristallaufnahme um die Nadelachse traten nach dem Entwässern Interferenzringe auf, welche bei ruhender Aufnahme viele und bei gedrehtem Präparat nur noch einige Interferenzpunkte aufwiesen. Der Einkristall war also in ein regelloses Haufwerk von

Kristalliten zerfallen, von welchen einige eine Größe über 10^{-3} cm, die meisten jedoch Abmessungen im Bereiche von 10^{-3} bis 10^{-5} cm besitzen. Der Dehydrationsvorgang hat also den Charakter einer Keimreaktion, wobei es zu Pseudomorphosen von kristallwasserhaltigem nach wasserfreiem Zn-Acetat kommt.

Die zeitlich verfolgte Essigsäureentwicklung wurde konduktometrisch bestimmt und als Maß für den Zersetzungsgrad des Zn-Acetates genommen. Die Messungen wurden auf ein gr Zn-Acetat bezogen. Die gemessene Essigsäure, berechnet nach Gleichung II (S. 17), betrug im Endpunkte der Zersetzung in allen Fällen 98—99,5 %.

Fig. 6



Legende:

No.	Temperatur Reaktionsraum	Wasserdampf-partialdruck (mm Hg)	Korndurch-messer (mm)
1	132°	18	2
2	132°	45	2
3	136°	80	2
4	150°	80	2
5	150°	80	1

Bei konstanter Temperatur nimmt die Hydrolysengeschwindigkeit mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck zu (Kurve 1 und 2). Ferner steigt sie mit zunehmender Temperatur im Reaktionsraum (Kurve 3 und 4). Auch die Teilchengröße beeinflußt die Zersetzungsgeschwindigkeit (Kurve 5 und 6). Zn-Acetat, das aus kleinen Kristallen besteht, wird langsamer zersetzt als solches aus größeren Kristallindividuen. Die Zersetzung muß daher an der Oberfläche der Einzelkörner einsetzen und von dort aus ins Innere derselben fortschreiten.

Auffallend ist der geradlinige Verlauf aller Kurven bis fast gegen das Ende der Zersetzung. Die Zahl der Reaktionszentren ändert sich also während eines großen Teiles des Reaktionsablaufes nur wenig oder gar nicht. Dies hängt wahrscheinlich mit dem Bau der Sekundärteilchen, der porösen, wasserfreien Zn-Acetatkörner zusammen.

III. Mikroskopische Untersuchungen

(Fig. 7, S. 48)

Bei drucklosen Zersetzungen erhält man ein Zinkoxyd, das sich aus Teilchen zusammensetzt, die mit dem Mikroskop gerade noch aufgelöst werden können. Bei einigen Versuchen treten vereinzelt kleine Kristallnädelchen auf. Diese Ausbildungsart hängt weder von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials noch von der Aufheizgeschwindigkeit ab.

Bild 1	$B_{1,2}$	Aufheizgeschw. 3°/Min.
Bild 2	Ac	Aufheizgeschw. 0,3°/Min.

Bei den Zersetzungen unter Druck bilden sich größere Teilchen von ZnO. Daß dies nicht nur Sekundärformen sind, wie sie etwa Fricke bei Eisen^{III}-Hydroxyd feststellte, beweisen die Röntgenaufnahmen, welche an diesen Präparaten an ruhender Probe in Einzelreflexe aufgelöste Interferenzlinien ergeben, woraus folgt, daß Primärteilchen Abmessungen bis 10^{-3} cm besitzen. Die mikroskopisch wahrnehmbaren Teilchen müssen also mindestens teilweise den Charakter von Einkristallen aufweisen.

Ausgehend von wasserfreiem Acetat Ac erhält man mit zunehmendem Druck bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5—7°/Min. Kristallnadeln zunehmender Dicke und Länge.

Bild 3	Druck	4	Atü
Bild 4	Druck	9,8	Atü
Bild 5	Druck	30	Atü
Bild 6	Druck	60	Atü

Bei langsamer Aufheizgeschwindigkeit treten auch größere Teilchen auf.

Bild 7 Aufheizgeschw. 0,3°/Min. Druck 60 Atü.

Werden dem Zn-Acetat in verschiedenen Formen (S. 13) ZnO beigemischt, so unterbleibt die Bildung guter Kristalle teilweise. Von Einfluß ist nicht nur die Menge, sondern auch die Aktivität des beigemischten ZnO, wobei die Wirkung von inaktivem ZnO kleiner ist als diejenige von aktivem.

Bild 8	$B_{1,2}$ Aufheizgeschw.	3°/Min. 30 Atü
Bild 9	75 gr Ac + 25 gr $ZnO_{inaktiv}$	5°/Min. 60 Atü

Bei Ba_4 erscheinen relativ große, deutlich von Kristallflächen begrenzte Gebilde, welche entweder Einkristalle oder Aggregate parallelverwachsener Kristalle darstellen. Daß ihr Bau jedoch gestört ist, zeigt das Aussehen ihrer Oberfläche. Die Aufnahmen stammen aus zwei Stellen des Präparates.

Bild 10 }
Bild 11 } Aufheizgeschw. 2°/Min. 30 Atü.

Quantitative Zusammenhänge können keine abgeleitet werden, da das mikroskopische Bild kein exaktes Maß geben kann für die Mengenanteile einzelner Kristallgrößen. Bei Annahme einer autokatalytischen Wirkung von ZnO (S. 35) können diese Ergebnisse gut verstanden werden. Das dem Zn-Acetat beigemischte ZnO beschleunigt die Zersetzung und unterdrückt dadurch die Bildung großer fehlerfreier Kristalle. Mit den zur Anwendung gekommenen Methoden zur Messung des Reaktionsverlaufes (S. 34) konnte allerdings ein Einfluß des beigemischten ZnO auf die Zersetzungsgeschwindigkeit oberhalb des Schmelzpunktes nicht festgestellt werden.

IV. Katalytische Prüfung

Sämtliche Zn-Oxyde, die aus Ac unter Anwendung von Druck (10—60 Atü) entstanden waren, waren katalytisch unwirksam. Erst wenn man dem Ac ZnO beimischte, trat katalytische Aktivität auf.

In Tabelle 5 werden für Zn-Oxyde verschiedener Herstellungsarten die katalytischen Wirksamkeiten dargestellt. Für das gleiche Ausgangsmaterial, das einen von oben nach unten zunehmenden Oxydgehalt aufweist, (Tab. 2) wurden in der «Dap» unter gleichen Bedingungen bei 0, 30 und 60 Atü je 100 gr zersetzt. Die katalytische

Wirksamkeit bezieht sich auf die Gewichts- und Volumeneinheit und ist ausgedrückt in Prozenten des entsprechenden ZnO, erhalten durch drucklose Zersetzung.

Tabelle 5

$Druck_{Atü}$	0		30		60	
Material	Pro Gew. Einh.	Pro Vol. Einh.	Pro Gew. Einh.	Pro Vol. Einh.	Pro Gew. Einh.	Pro Vol. Einh.
Ac	100	100	0	0	0	0
B_3	100	100	33	36	20	28
$B_{1,2}$	100	100	38	40	23	33
B_3 (85 gr) $+ZnO_{inaktiv}$ 15 gr	100	100	52	58	26	32
Ba_4	100	100	59	57	24	34
Ba_2	100	100	65	90	60	72
Ba_5	100	100	42	62	—	—

Mit zunehmendem Gehalt an ZnO nimmt die verschlechternde Wirkung des Druckes auf die katalytische Wirksamkeit des entstehenden ZnO im allgemeinen ab. Dies zeigen die sich auf die Gewichtseinheit, aber noch deutlicher, die sich auf die Volumeneinheit beziehenden Zahlen. Nach unten angeführten Ergebnissen charakterisiert die katalytische Aktivität pro Volumeneinheit das Material besser.

Dieses Ergebnis konnte man auf Grund der mikroskopischen Untersuchungen erwarten:

Gut ausgebildete Kristallite sind katalytisch wirkungslos. Dem Zn-Acetat beigemischtes ZnO fördert die Bildung gestörter und somit katalytisch wirksamer Strukturen.

Zu erwarten wäre, daß nicht nur die Menge, sondern auch die Aktivität und die Verteilungsart des dem Zn-Acetat beigemischten ZnO von Einfluß ist. Es liegen jedoch zu wenig Versuche vor, um in dieser Richtung bestimmte Aussagen machen zu können.

Drucklos, bei vergleichbaren Aufheizgeschwindigkeiten, zersetzte Zn-Acetat-ZnO-Gemische ergeben ein ZnO, dessen katalytische Wirksamkeit im allgemeinen mit zunehmendem Oxydgehalt steigt, wie die Zusammenstellung in Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6

Material	Ac	B_3	$B_{1,2}$	Ba_4	Ba_2	Ba_3	$ZnO_{Hüttig}$
Kat. Wirksamkeit pro 11,5 ccm	34	50	81	67	110	85	71
Kat. Wirksamkeit pro 10 gr	45	89	114	64	145	109	110

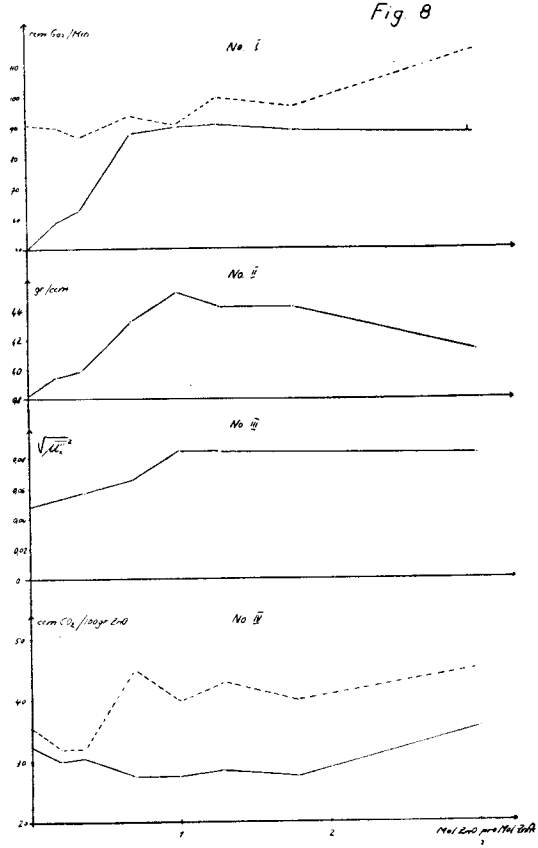
Die angeführten Werte sind aus 50 Versuchen ausgewählt und vertreten das Gesamtergebnis. Dieses zeigt eine Steigerung der katalytischen Wirksamkeit bis zu einem bestimmten Gehalt an ZnO in der Ausgangsmischung. Das auf verschiedene Art entstandene und beigemischte ZnO, ferner die nicht streng vergleichbaren Zersetzungsbedingungen können zum Teil für die Streuung der Werte verantwortlich sein. Es wurde daher folgende Versuchsreihe in der «Aap» durchgeführt:

Ba_{15} wurde mit Ac während acht Stunden in der Porzellankugelmühle in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Von den Mischungen wurden je 450 gr eingesetzt und bei einer konstanten Heizleistung von 500 W bis auf 420° erhitzt, was einer durchschnittlichen Aufheizgeschwindigkeit (zwischen 300—420°) von ca. 4,5°/Min. entspricht. Bei 420° wurde die Heizleistung während 40 Minuten auf 300 W reduziert und dann unterbrochen. Jeder Versuch wurde reproduziert. Die entsprechenden Resultate stimmten in allen Fällen überein. Sie sind in Fig. 8 No. I dargestellt in Abhängigkeit der Mole ZnO pro 1 Mol Zn-Acetat in der Ausgangsmischung. Ferner ist als Vergleichsgröße die Schüttdichte in No. II aufgetragen.

Die katalytische Wirksamkeit, bezogen auf 10 gr (gestrichelte Kurve) zeigt eine Abhängigkeit von beigemischtem ZnO erst etwa von der Menge 1 Mol ZnO pro 1 Mol Zn-Acetat an. Die katalytische Wirksamkeit, bezogen auf 11,5 ccm zusammen (ausgezogene Kurve) zeigt jedoch den oben dargestellten Effekt. Die wirksamste Menge ZnO beträgt ca. ein Mol pro 1 Mol Zn-Acetat. Auf Grund des Vergleiches mit der Schüttdichte läßt sich folgende Annahme machen:

Der Verdichtung geht eine Verkleinerung der Oberfläche pro Gewichtseinheit parallel. Daher wird bei gleicher katalytischer Aktivität der Wirkungsgrad pro Gewichtseinheit mit der Verdichtung kleiner, das heißt, bei gleich bleibendem Wirkungsgrad pro Gewichtseinheit muß die katalytische Aktivität des ZnO mit zunehmender Verdichtung größer werden. Die katalytische Wirksamkeit pro Volumeneinheit nimmt mit der Verdichtung nicht oder nur wenig ab, ja sie kann sogar zunehmen, indem zufolge Verdichtung das gleiche Volumen mehr Material enthält. Daher wird die z. B. mit der Struktur und den aktiven Zentren der einzelnen Kristallite zusammenhängende katalytische Aktivität besser durch die katalytische Wirksamkeit pro Volumeneinheit als durch die analoge auf die Gewichtseinheit bezogene Größe ausgedrückt.

Fig. 8



Eine ähnliche Beobachtung machte bereits Hüttig (10): $ZnCO_3$ wurde mit Preßdrucken bis 3000 Atü behandelt und dann unter vergleichbaren Bedingungen zersetzt. Mit zunehmendem Preßdruck entstanden ZnO zunehmender Schüttdichte. Die katalytische Wirksamkeit pro Volumeneinheit nahm mit der Schüttdichte zu, diejenige pro Gewichtseinheit ab.

Zu beweisen bleibt nun, daß die katalytische Aktivität der Primärteilchen mit zunehmendem ZnO in der Ausgangsmischung bis zum Verhältnis ZnO : ZnAc = 1 : 1 zunimmt. Ferner muß nachgewiesen werden, daß die Oberfläche pro Gewichtseinheit mit zunehmender Verdichtung wirklich abnimmt. Das erste können uns röntgenographische Untersuchungen zeigen, das zweite sollen Adsorptionsmessungen entscheiden.

Als Vergleich sind in Tabelle 6 zwei Werte von Hüttig (10) angeführt, die durch basisches «Zn-Carbonat Merck, purum» von der ungefähren Zusammensetzung $5\ ZnO.\ 2\ CO_2 \cdot 4\ H_2O$ erhalten wurden. Das Material wurde mit 500 Atü gepreßt und dann 3 Stunden auf 300—400° erhitzt. Andere Werte konnten keine angeführt werden, da nur mit Druck behandelte Präparate vergleichbare Schüttdichten aufwiesen. Wie man sieht, ist die katalytische Wirksamkeit von gleicher Größenordnung.

V. Röntgenographische Untersuchung

Zu ihrer weiteren Kennzeichnung wurde eine Reihe von ZnO-Präparaten, deren verschiedene katalytische Wirksamkeit zunächst festgestellt wurde, nach dem oben geschilderten Verfahren auf röntgenographischem Wege auf das Ausmaß der im Einzelfalle vorhandenen unregelmäßigen Gitterstörungen untersucht. Daß diesen hinsichtlich des katalytischen Verhaltens ein besonderer Einfluß zukommen muß, war bereits deshalb zu erwarten, da die verschiedenen Präparate trotz ähnlicher Schüttdichte und vergleichbarer Oberfläche pro Gewichtseinheit sich als katalytisch sehr verschieden wirksam erwiesen hatten. In der Tat ergaben sich für die verschiedenen Präparate verschiedene Zustände des ZnO-Gitters und darüber hinaus ein eindeutiger Parallelismus zwischen der Größe der im Einzelfalle bestehenden mittleren Störungsamplitude $\sqrt{\overline{\mu_x^2}}$ im Gitter und der katalytischen Wirksamkeit pro Volumeneinheit, wie sich der Tabelle 7 entnehmen läßt.

Die hier angeführten $\sqrt{\overline{\mu_x^2}}$-Werte sind dabei stets das Mittel aus Bestimmungen an fünf sich hierfür eignenden Netzebenen des

ZnO-Gitters. Bezüglich der Richtungsabhängigkeit der $\sqrt{\overline{\mu_x''^2}}$ (S. 30) zeigen sich unter den sieben untersuchten ZnO-Proben keine gesetzmäßigen Unterschiede. Es bestätigt sich somit, daß die röntgenographisch experimentell faßbare Größe der mittleren Amplitude der Gitteraufrauhung tatsächlich ein vergleichbarer Maßstab für die katalytische Aktivität abgibt.

Tabelle 7

Präparat	Kat. Wirksamkeit pro 11,5 ccm ZnO	$\sqrt{\overline{\mu_x''^2}}$
No. 1	0	0
No. 2	34	0,04
No. 3	50	0,06
No. 4	63	0,09
No. 5	67	0,10
No. 6	88	0,11
No. 7	110	0,12
ZnO_1	—	0
ZnO_5	—	0,12

In Fig. 8 zeigt Nr. III, daß die erwartete Zunahme der Störamplitude mit dem Oxydgehalt zutrifft, und daß die minimale Menge ZnO zur Ausbildung höchst gestörter Strukturen 1 Mol pro Mol Zn-Acetat beträgt. Dabei handelt es sich aber um ein ZnO, wie es durch die Herstellung von Ba_{15} entsteht. Möglich wäre, daß anders hergestellte ZnO bei anderen Mischungsverhältnissen optimale Wirkungen ergeben.

Als Vergleich mit dem Störungsgrad von ZnO, die von Fricke topochemisch aus $Zn(OH)_2$ gewonnen wurden, sind zwei Werte angeführt: (36, 119)

ZnO_1, hergestellt durch sechsstündiges Erhitzen von rhombischem $Zn(OH)_2$ auf 580—620° im CO_2-freien Stickstoffstrom.

ZnO_5, hergestellt durch dreistündiges Erhitzen von rhombischem $Zn(OH)_2$ bei 75° und anschließend noch 33 Stunden bei 82°. Während der ganzen Zeit war der Reaktionsraum auf 10^{-4} mm Hg evakuiert.

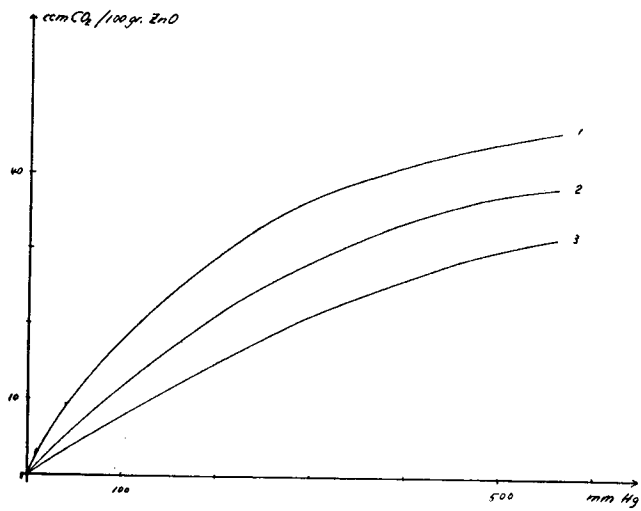
Der Vergleich zeigt, daß die Störamplituden von gleicher Größenordnung sind.

VI. Adsorptionsmessungen

Fig. 9 zeigt den Verlauf von Adsorptionsisothermen von Zinkoxyd aus Versuch 108. Sie werden auf folgende Art erhalten:

Kurve 1: Der evakuierte Reaktionsraum wurde, ohne von neuem evakuiert zu werden, fünfmal nacheinander mit dem Vorratsraum verbunden. Dieser wurde vorher jeweils mit Kohlensäure von Barometerdruck gefüllt. Der Druck, der sich nach 30 Sekunden eingestellt hatte, wurde abgelesen und aufgetragen. Die ganze Kurve war innert 5 Minuten aufgenommen. Die kurze Adsorptionszeit sollte die aktivierte Adsorption auf ein minimales Maß reduzieren.

Fig 9



Kurve 2: Sie wurde nach Evakuieren während 15—20 Minuten gleich aufgenommen wie Kurve 1. In allen Versuchen lag diese zweite Kurve unterhalb der ersten. Diese Irreversibilität ist auf eine aktivierte Adsorption oder chemische Bindung zurückzuführen, und zwar ist der Vorgang sehr rasch.

Kurve 3: Bei kleinem Druck wurde so lange Kohlensäure adsorbiert, bis nach erneutem Evakuieren sich gleiche Adsorptionswerte ergaben, bis also die Adsorption vollständig reversibel war. Die Stellen, die Kohlensäure aktiviert adsorbieren, oder sie chemisch genügend rasch binden konnten, wurden dadurch blockiert. Die Adsorption ist dann rein van der Waal'scher Natur und hängt nicht mehr von der Aktivität des Materials ab.

Auf Fig. 8 sind unter IV die adsorbierten Mengen Kohlensäure für die Zinkoxyde aufgeführt, die schon röntgenographisch und katalytisch ausgewertet waren.

Die gestrichelte Kurve gibt die adsorbierten Mengen Kohlensäure beim Druck 500 mm der zuerst aufgenommenen Adsorptionsisothermen an. Die Werte gehen im allgemeinen der katalytischen Wirksamkeit pro Gewichtseinheit parallel.

Die ausgezogene Kurve stellt die adsorbierten Kohlensäuremengen (beim Druck 500 mm) der Adsorptionsisothermen dar, wie sie der Kurve 3 in Fig. 9 entsprechen.

Diese Werte sind nun angenähert umgekehrt proportional der Schüttdichte. Da sie eine vergleichende Größe für die Oberfläche sind, ist somit experimental bewiesen, daß diese mit zunehmender Verdichtung abnimmt und umgekehrt.

F. Zusammenfassung

1. Vom Zinkacetat, das mit zwei Mol Kristallwasser kristallisiert, wurden die Gitterkonstanten zu a = 7,14, b = 5,31 und c = 10,85 A. E. mit β = 99° 30' bestimmt. Raumgruppe ist C_{2h}^{5} —$P2_1/c$.Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $Zn(OOCCH_3) \cdot 2\,H_2O$, die Zn-Atome bilden ein Gitter A.

2. Die Zusammensetzung von basischem Zinkacetat, das bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht mit einer 0,3n—2n Zinkacetatlösung beständig ist, wurde auf Grund von Gleichgewichtsmessungen zu 1 ZnAc : 3,5 ZnO : 16 H_2O ermittelt.

3. Debye-Scherrer-Aufnahmen von basischem Zinkacetat ließen sich hexagonal indizieren, was auf eine Elementarzelle mit konstantem a = 3,13 A. E., dagegen stark schwankendem c im Bereiche von 13,6—14,9 A. E. führte. Es darf auch hier, in Uebereinstimmung mit anderen von W. Feitknecht untersuchten basischen Zinksalzen, auf eine Doppelschichtenstruktur geschlossen werden, wobei das Fehlen von (hkl)-Reflexen auf einen Fehlbau im Sinne einer «Arnfeltstruktur» deutet.

4. Die thermische Zersetzung von Zinkacetat unter Druck wird bei vergleichbaren Temperaturverhältnissen stark verlangsamt. Eine Erklärung für diesen Effekt konnte nicht gegeben werden.

5. Es wurde festgestellt, daß die thermische Zersetzung von Zinkacetat in wasserdampffreier Gasatmosphäre von ZnO autokatalytisch beschleunigt wird. Die katalytische Wirksamkeit hängt von der Aktivität ab.

6. Unter Einwirkung von Wasserdampf zerfällt Zinkacetat hydrolytisch schon bei 130° rasch in Essigsäure, Zinkoxyd und Wasser. Bei gekörntem Zinkacetat nimmt die Hydrolysengeschwindigkeit mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck, zunehmender Temperatur und mit abnehmendem Korndurchmesser zu.

7. Zinkacetat, das unter Atmosphärendruck zersetzt wird, gibt Kristallite von 10^{-4}—10^{-5} cm Durchmesser. Bei Anwendung von Druck entstehen nadelige Kristallite bis zu 60 μ Länge. Sie sind katalytisch wirkungslos und ihre Störungsamplitude ist praktisch gleich Null, ihr Gitter also von einem weitgehend ungestörten Bau. Durch Zinkoxydzusatz kann die Ausbildung dieser gut durchkristallisierten Nadeln teilweise unterdrückt werden. Dieser Effekt wurde mit der autokatalytischen Wirkung von Zinkoxyd auf die thermische Zersetzung von Zinkacetat erklärt.

8. Die katalytische Wirksamkeit pro Volumeneinheit nimmt mit zunehmendem Zinkoxydgehalt im Ausgangsmaterial zu. Ein Maximum wird bei einem Gehalt von 1 Mol ZnO auf ein Mol Zinkacetat erreicht. Diese Erscheinung wurde wieder mit der autokatalytischen Beeinflussung der thermischen Zinkacetatzersetzung durch Zinkoxyd erklärt.

9. Die röntgenographisch gemessenen Störungsamplituden, ihrerseits ein Maß für die Aufrauhung des Kristallgitters durch unregelmäßige Störungen der Gitterordnung, gehen der katalytischen Wirksamkeit pro Volumeneinheit parallel.

10. Das Ausmaß und der Charakter der Gitterstörungen sind von gleicher Art, wie sie R. Fricke an Zinkoxyd, das topochemisch aus Zinkhydroxyd hergestellt worden war, gefunden hatte.

11. Die katalytische Wirksamkeit pro Gewichtseinheit geht jener pro Volumeneinheit nicht durchgehend parallel. Adsorptionsmessungen mit Kohlensäure und Schüttdichtebestimmungen haben gezeigt, daß mit zunehmender Verdichtung die Oberfläche pro Gewichtseinheit abnimmt. Zinkoxyd mit dem nämlichen Kristallzustand wird daher pro Gewichtseinheit mit zunehmender Verdichtung weniger wirksam, während die Wirksamkeit pro Volumeneinheit gleich bleibt.

Lebenslauf

Am 18. Januar 1920 wurde ich in Moosleerau (Kanton Aargau) geboren. Während sechs Jahren besuchte ich die Primarschulen von Sempach und Ettiswil (Kanton Luzern), und dann während drei Jahren die Sekundarschulen von Ettiswil und Altdorf. Im Sommer 1937 trat ich in die Oberrealabteilung der Aargauischen Kantonsschule ein, welche ich im Herbst 1940 nach bestandener Maturitätsprüfung verließ. Nun begab ich mich zum Studium an die Eidgenössische Technische Hochschule, wo ich im Frühjahr 1944 das Diplom als Naturwissenschafter chemisch-physikalischer Richtung erwarb. Vom Mai 1944 bis Sommer 1946 habe ich im Physikalisch-Chemischen Institut der ETH. unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Trümpler die vorliegende Arbeit ausgeführt.

Fig. 7

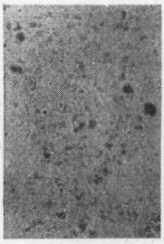


Bild 1
Vergr. 600 ×

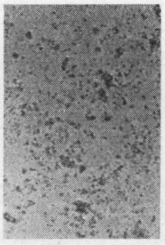


Bild 2
Vergr. 600 ×

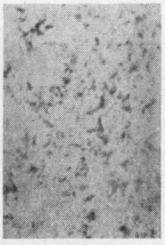


Bild 3
Vergr. 600 ×

Bild 4
Vergr. 600 ×

Bild 5
Vergr. 600 ×

Bild 6
Vergr. 600 ×

Bild 7
Vergr. 600 ×

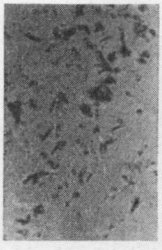


Bild 8
Vergr. 600 ×

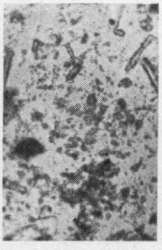


Bild 9
Vergr. 600 ×

Bild 10
Vergr. 400 ×

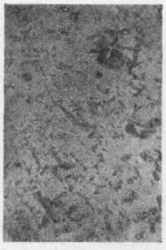


Bild 11
Vergr. 400 ×

G. Literatur

(1)	N. Franchimont	Berichte	*12*	(1879) 13
(2)	H. Schröder	»	*14*	(1881) 1610
(3)	H. Hilpert	»	*42*	(1909) 2248
(4)	F. Ephrain, E. Bolle	»	*48*	(1915) 644
(5)	R. Fricke, E. Gwinner, Feichtner	»	*71*	(1938) 1744
(6)	G.-M. Schwab, H. Nakamura	»	*71*	(1938) 1755
(7)	R. Fricke	»	*72*	(1939) 1573
(8)	Ch. Slonin	Z. El. Chemie	*36*	(1930) 439
(9)	G. Hüttig	»	*38*	(1932) 442
(10)	G. Hüttig	»	*39*	(1933) 362
(11)	J. Eckell	»	*39*	(1933) 423
(12)	R. Fricke, J. Lüke	»	*41*	(1935) 174
(13)	R. Fricke	»	*42*	(1936) 881
(14)	R. Fricke	»	*44*	(1938) 291
(15)	Th. Schoon	»	*44*	(1938) 491
(16)	A. Winkel, R. Haul	»	*44*	(1938) 611
(17)	R. Fricke	»	*46*	(1940) 46
(18)	R. Fricke, W. Schweckendiek	»	*46*	(1940) 90
(19)	R. Fricke	»	*47*	(1942) 87
(20)	A. Mittasch	Z. phys. Chem. A	*40*	(1902) 39
(21)	E. Cremer	»	*144*	(1929) 243
(22)	R. Fricke	»	*181*	(1938) 409
(23)	R. Fricke	»	*183*	(1938) 165
(24)	H. Dohse	Z. phys. Chem. B	*8*	(1930) 159
(25)	G. Hüttig	»	*19*	(1932) 1, 420
(26)	R. Fricke, O. Lohrmann, W. Wolf	»	*37*	(1937) 60
(27)	R. Fricke	»	*39*	(1938) 476
(28)	E. Cremer	»	*41*	(1938) 453
(29)	R. Fricke	»	*52*	(1942) 284
(30)	G. Link	Z. anorg. Chem.	*137*	(1924) 407
(31)	D. Balarew	»	*158*	(1926) 103
(32)	G. Hüttig	»	*198*	(1931) 206
(33)	G. Hüttig	»	*199*	(1931) 149
(34)	R. Fricke	»	*205*	(1932) 127

(35)	G. Hüttig	Z. anorg. Chemie	*207*	(1932) 273
(36)	R. Fricke	»	*214*	(1933) 177
(37)	A. Schleede	»	*223*	(1935) 49
(38)	R. Fricke	»	*230*	(1937) 357
(39)	G. Hüttig	»	*231*	(1937) 249
(40)	R. Fricke	»	*251*	(1943) 424
(41)	W. Feitknecht	Koll.-Zeitschr.	*68*	(1934) 184
(42)	W. Feitknecht	»	*92*	(1940) 257
(43)	W. Feitknecht	»	*93*	(1940) 66
(44)	R. Fricke	»	*96*	(1941) 96, 211
(45)	R. Fricke	»	*100*	(1942) 153
(46)	G. Hüttig	Kolloidchem. Beihefte	*39*	(1933) 277
(47)	W. Krönig	Z. angew. Chemie	*37*	(1924) 667
(48)	R. Schenk	»	*49*	(1936) 649
(49)	R. Fricke	»	*51*	(1938) 863
(50)	O. Baudisch	Naturwissenschaften	*14*	(1926) 1005
(51)	R. Fricke	»	*31*	(1943) 469
(52)	W. Feitknecht	Helv. Chim. Acta	*13*	(1930) 22
(53)	W. Feitknecht	»	*13*	(1930) 1380
(54)	W. Feitknecht	»	*16*	(1933) 427
(55)	W. Feitknecht	»	*18*	(1935) 28
(56)	W. Feitknecht	»	*19*	(1936) 467
(57)	W. Feitknecht	»	*20*	(1937) 1344
(58)	W. Feitknecht	»	*21*	(1938) 766
(59)	W. Feitknecht	»	*24*	(1941) 676
(60)	W. Feitknecht	»	*25*	(1942) 555
(61)	W. Feitknecht, W. Weidmann	»	*26*	(1943) 1560
(62)	W. Feitknecht, F. Held	»	*27*	(1944) 771
(63)	W. Feitknecht W. Gerber	»	*28*	(1945) 1444
(64)	W. Lotmar	»	*29*	(1946) 14
(65)	W. Feitknecht	Experientia	*1*	(1945) 230
(66)	L. Weber	Z. Krist. A	*57*	(1922) 398
(67)	M. v. Laue	»	*64*	(1926) 115
(68)	J. L. Hoard, J. J. Grenko	»	*87*	(1934) 110
(69)	W. Lotmar	»	*91*	(1935) 187
(70)	Papapetron A.	»	*92*	(1935) 89
(71)	W. Feitknecht, W. Gerber	»	*97*	(1937) 168
(72)	P. L. Robinson	Zentralblatt	*26* II	(1926) 549

(73)	D. Balarew	Zentralblatt	*27* I	(1927) 394
(74)	G. I. Tschufarow	»	*34* II	(1932) 1972
(75)	P. J. Jwanikow	»	*35* I	(1935) 1817
(76)	I. G. Schtscherbakow	»	*35* II	(1935) 1150
(77)	M. R. Adams, A. W. Davidson	»	*37* I	(1937) 3626
(78)	J. Zawadski	»	*38* II	(1938) 647
(79)	J. Zawadski	»	*39* I	(1939) 8
(80)	Ja. Je. Wilnjanski	»	*42* I	(1942) 467
(81)	I. G. Ryß	»	*42* II	(1942) 379
(82)	O. Higley	J. Amer. Chem. Soc.	*26*	(1904) 631
(83)	F. Bischof	»	*47*	(1925) 807
(84)	W. Rogers	»	*49*	(1927) 1432
(85)	S. G. Lipsett	»	*50*	(1928) 2701
(86)	H. Adkins	»	*51*	(1929) 2449
(87)	H. Adkins	J. phys. Chem.	*32*	(1928) 22, 221
(88)	Smith, D. F.	»	*32*	(1928) 415
(89)	H. H. Storch	»	*32*	(1928) 1743
(90)	Aborn	»	*34*	(1930) 522
(91)	E. O. Wollan und G. G. Harrey	Physilc. Rev. (2)	*51*	(1937) 1054
(92)	E. O. Wollan und G. G. Harrey	»	*53*	(1938) 203
(93)	M. R. Adams, A. W. Davidson	Trans. Kansas Acad. of Sci.	*38*	(1935) 129
(94)	P. L. Robinson	J. Chem. Soc. London	*51*	(1926) 836
(95)	J. D. Hanawald	Ind. Eng. Chem.	*10*	(1938) 510
(96)	W. K. Lewis	»	*20*	(1928) 285
(97)	K. Frolich	»	*20*	(1928) 294
(98)	E. Audibert	»	*20*	(1928) 1105
(99)	K. Frolich	»	*21*	(1929) 109
(100)	J. R. Huffman	»	*21*	(1929) 1056
(101)	W. E. Kirst	Chem. metall. Eng.	*47*	(1940) 472
(102)	W. A. Caspari	Proc. Roy. Soc., London (A)	*155*	(1936) 41
(103)	M. G. Foussereau	Comptes rendus	*104*	(1887) 1161
(104)	M. G. Foussereau	»	*129*	(1899) 159
(105)	M. G. Foussereau	»	*129*	(1899) 209
(106)	V. Auger, I. Robin	»	*178*	(1924) 243
(107)	Schindler	Mag. Pharm.	*36*	(1831) 66
(108)	P. de Rochfontaine	Bull. Soc. Chim. Paris (2)	*42*	(1884) 574
(109)	M. G. Foussereau	Ann. Chim. Phys. (6)	*12*	(1887) 559
(110)	Bödeker	Jahresb. v. Liebig	*62*	(1860) 17
(111)	Rammelsberg	Poggendorffs Ann. d. Phys.	*90*	(1853) 25

(112)	J. Wyart	Bull Soc. Franç. Min.	*49*	(1926)	148
(113)	G. Natta	Giorn. Cim. Ind. Appli.	*12*	(1930)	13
(114)	H. Arnfelt	Ark. Mat. Astron. Fysik	*23* B	(1932)	1
(115)	Brooke	Ann. of Philos., London	*22*	(1832)	39
(116)	F. Fischer	Abh. z. Kenntnis d. Kohle	*5*	(1920)	65
(117)	F. Fischer	»	*6*	(1921)	341
(118)	Schellenberg, H. Tropsch	»	*7*	(1922)	9,13,15
(119)	R. Fricke	Handb. d. Katalyse Bd. IV, Wien		(1943)	1
(120)	K.-E. Ziemens	» Bd. IV, Wien		(1943)	151
(121)	W. Hunsmann	» Bd. IV, Wien		(1943)	405
(122)	G. Hüttig	» Bd. IV, Wien		(1943)	318
(123)	J. A. Hedwall	Reaktionsfähigkeit fester Stoffe		(1938)	
(124)	A. E. van Arkel	Chemische Bindung		(1939)	
(125)	Euken	Chemische Physik		(1930)	
(126)	G.-M. Schwab	Heterogene Katalyse		(1929)	
(127)	R. Fricke, G. Hüttig	Hydroxyde und Oxydhydrate		(1935)	
(128)	Sabatier	Die Katalyse		(1903)	
(129)	P. Groth	Chem. Kristallographie, Bd. III		(1910)	68
(130)	Gmelin	System Nr. 10	*10*	(1924)	254
(131)	R. Glocker	Materialprüfung mit Röntgenstrahlen		(1927)	55
(132)	Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. II			(1935)	
(133)	Handbook of Chemistry and Physics			(1945)	
(134)	E. Brandenberger	Röntgenographisch - analytische Chemie		(1945)	