

## Über das Verglimmen einiger Oxydgel beim Erhitzen.

Von K. Endell und R. Rieke in Berlin.

Mit 1 Textfigur.

Seit J. BERZELIUS (1812) ist bekannt, daß gewisse Hydroxyde, z. B. Chromhydroxyd beim Erhitzen stark verglühen, zu verbrennen scheinen. Als Erklärung wurde von ihm eine allotrope Umwandlung angenommen. H. ROSE<sup>1</sup> beobachtete die gleiche Erscheinung bei in der Kälte gefälltem Titansäuregel, während sie bei heiß gefälltem ausblieb.

Mit Hilfe der thermoelektrischen Temperaturmessung kann man leicht den Verlauf der Temperaturerhöhung beim Erhitzen kleiner Mengen fester Körper verfolgen. Dadurch läßt sich feststellen, daß es sich beim Verglimmen dieser Stoffe um Temperaturstrahlung handelt. In dieser Weise wurden das Zirkonsäuregel von R. RUER<sup>2</sup>, Eisenoxyd- und Aluminiumoxydgel von A. A. BAIKOW<sup>3</sup>, sowie Chromoxyd-, Eisenoxyd- und einige andere Gele von L. WÖHLER<sup>4</sup> untersucht. Nach L. WÖHLER tritt das Verglühen auch in allen indifferenten Gasen ein. Durch Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit von verschiedenen hoch erhitzten Gelen konnte er die Abnahme der freien Oberfläche ermitteln. Die verglimmten Gele adsorbieren praktisch nichts, während sie dies vorher in starkem Maße tun. Das Verglimmen der Oberfläche erscheint als letzte Etappe auf dem Wege freiwilligen Verlustes an Oberflächenenergie durch stetige Verdichtung bei Temperatursteigerung.

Gleichzeitig und unabhängig von L. WÖHLER hatten wir vor einem Jahr einige Erhitzungsversuche mit Oxydgelen angestellt. Da bis jetzt die seinerzeit angekündigte Fortsetzung und genauere Ausführung der WÖHLER'schen Versuche nicht erschienen ist, teilen wir hiermit kurz unsere Versuchsergebnisse mit.

Etwa 5 g Substanz wurden in kleinen Porzellantiegeln mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von ca. 80° in der Minute im elektrischen Platinfolioofen erhitzt und die Temperatur mittels Platin-, Platin-Rhodiumthermoelement alle 10 Sekunden an einem Millivoltmeter abgelesen. Die erhaltenen Erhitzungskurven sind im Temperatur-Zeit-Diagramm Fig. 1 dargestellt.

### 1. Titansäuregel.

a) In der Kälte gefällt. Aus saurer, frisch bereiteter Titansäurelösung wurde in der Kälte mit Ammoniak das Titan-

<sup>1</sup> H. ROSE, Pogg. Ann. d. Phys. **61**, p. 507. 1843.

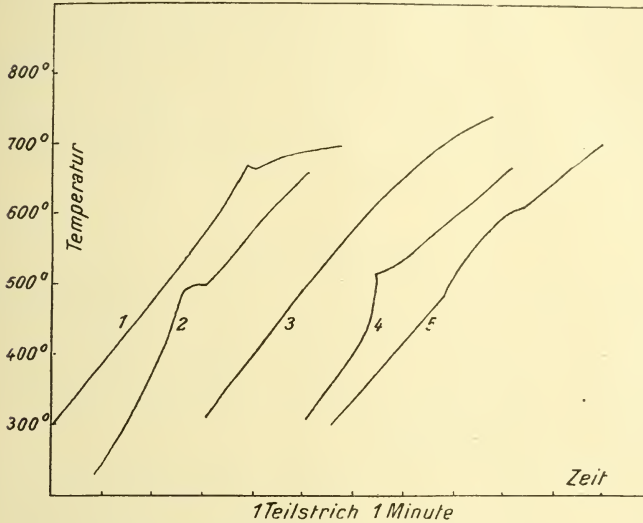
<sup>2</sup> R. RUER, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **43**, p. 282—303. 1905.

<sup>3</sup> A. A. BAIKOW, Journ. russ. phys. chem. Ges. **39**, p. 660. 1907. — Ref. Kolloid-Zeitschr. **2**, p. 374—375. 1907.

<sup>4</sup> L. WÖHLER, Kolloid-Zeitschr. **9**, p. 241—242. 1912.

säuregel als weißer voluminöser Niederschlag gefällt, längere Zeit kalt ausgewaschen, zwischen Fließpapier etwas getrocknet und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt.

Fig. 1. Erhitzungskurven einiger Oxydgele.



1. Titansäuregel, kalt hergestellt.
2. Titansäuregel, heiß gefällt.
3. Ofenkurve.
4. Rotbraunes Eisenoxydgel, aus Ferrisalzlösung heiß gefällt.
5. Chromoxydgel, heiß gefällt.

Der Wassergehalt betrug

|              |    |      |                  |
|--------------|----|------|------------------|
| nach 5 Tagen | 39 | %    | H <sub>2</sub> O |
| " 10         | "  | 19,4 | " "              |
| " 28         | "  | 16,9 | " "              |

Sämtliche Proben verglimmen beim Erhitzen und zeigen unter den genannten Versuchsbedingungen einen exothermen Effekt bei ca. 670° (Kurve 1). Der Wassergehalt der verglimmten Proben beträgt ca. 1 %.

b) In der Hitze gefällt. Wird die Fällung in der Hitze vorgenommen und 2 Stunden bei 110° getrocknet, so beträgt der Wassergehalt dieses Titansäuregels 8,5 %. Nach den Literaturangaben verglimmt das in der Hitze hergestellte Gel nicht, wovon wir uns leicht überzeugen konnten. Die Erhitzungskurve (2) besitzt aber gleichwohl einen starken exothermen Effekt, der bereits

bei 400° einsetzt. Der Wassergehalt des bis auf 650° erhitzten Produktes beträgt 0,8%. Ein Verglimmen findet in diesem Fall nur deshalb nicht statt, weil die plötzliche Wärmeabgabe bereits bei so niedriger Temperatur einsetzt, daß die Temperatursteigerung nicht bis ins Gebiet der sichtbaren Strahlung gelangt. Der Unterschied beider Gele dürfte in Strukturverschiedenheiten zu suchen sein, der sich auch im Löslichkeitsgrade ausdrückt. Das kalt hergestellte Titansäuregel ist in Säuren leichter löslich als das in der Hitze gewonnene. Für die in manchen Lehrbüchern<sup>1</sup> sich findende Angabe, daß es sich in den beiden Formen um Ortho- und Metatitansäure handle, fehlt vorläufig jeder Beweis.

## 2. Eisenoxydgel.

Nach MUCK<sup>2</sup> und D. TOMASI<sup>3</sup> verglimmt das aus Ferrisalzlösungen durch Fällung mit Ammoniak dargestellte Hydroxyd beim Erhitzen, während das aus Ferrosalzlösungen gefällte und durch nachträgliche Oxydation an der Luft gebildete Hydroxyd diese Erscheinung nicht zeigt und sich auch in andern Eigenschaften von dem ersten unterscheidet.

a) In der Hitze gefällt aus Ferrisalzlösung. Aus  $\text{FeCl}_3$ -Lösung wurde in der Hitze Ferrihydroxyd mit Ammoniak gefällt, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und 2 Stunden bei 160° getrocknet. Der Wassergehalt betrug 8%. Ein über die Substanz sich langsam verbreitendes Verglimmen beim vorsichtigen Erwärmen ist deutlich sichtbar. Die Erhitzungskurve (4) zeigt eine bei ca. 450° einsetzende sehr starke Wärmetönung, die eine Temperatursteigerung von ca. 80° hervorruft. Der Wassergehalt des verglimmten Produktes beträgt 0,5%.

b) In der Kälte aus Ferrosalzlösung gefällt und an der Luft oxydiert. Wird eine Lösung von Ferrosulfat in der Kälte mit Ammoniak gefällt und das entstehende, anfangs weißliche, später grünliche Gel innerhalb 8—14 Tagen an der Luft zu gelbbraunem Eisenoxydgel oxydiert, so läßt sich an diesem Produkt weder ein Verglimmen noch eine nachweisbare Wärmetönung beim Erhitzen beobachten. Vorausichtlich hat sich entsprechend der langsameren Entstehungsart von Anfang an eine stabilere Form gebildet.

<sup>1</sup> Z. B. ABBEGG's Handb. III. p. 883.

<sup>2</sup> MUCK, Jahresber. d. Chem. 1867. p. 287.

<sup>3</sup> D. TOMASI, Berl. Ber. 1879. p. 1929. — Bull. soc. chim. (2.) 37. p. 196 und 38. p. 152.

### 3. Chromoxydgel.

Heiß gefälltes, 2 Stunden bei 160° getrocknetes Chromoxydgel enthielt 4,5% Wasser. Die Erhitzungskurve (5) ergab eine schwache Wärmetönung, verbunden mit Verglimmen, die etwa bei 500° einsetzte und sich bis gegen 610° hinzog.

Weder bei der Abkühlung noch beim Wiedererhitzen sämtlicher untersuchter Oxyde traten mit Wärmetönungen verbundene Zustandsänderungen auf. Der Vorgang der Wärmeabgabe ist also irreversibel. Werden diese Stoffe längere Zeit auf Temperaturen erhitzt, die nur wenig unterhalb des beginnenden exothermen Effektes liegen, so findet bei weiterer Temperatursteigerung keine Wärmeabgabe mehr statt. Der bei höheren Temperaturen stabilere Zustand hat sich dann wohl entsprechend der längeren Dauer bereits bei tieferen Temperaturen gebildet. Bei allen Produkten geht der letzte Rest Wasser nicht während des Verglimmens fort, sondern wird erst bei höheren Temperaturen ausgetrieben.

Der Vorgang des Verglimmens entspricht einer gewissen Kornvergrößerung<sup>1</sup>, verbunden mit der Abgabe von Oberflächenenergie, ohne daß jedoch an den verglimmten Produkten deutlich kristalline Eigenschaften festgestellt werden könnten. Bei starken Vergrößerungen erweisen sich die Pulver zwischen gekreuzten Nikols als völlig amorph. Doch muß man, ohne sich auf den Boden der Kristallinitätstheorie von P. P. VON WEIMARN<sup>2</sup> zu stellen, mit der Möglichkeit rechnen, daß die scheinbar amorphen Teilchen mikroskopisch zurzeit unauflösbare Kristallaggregate sind. Darin unterscheiden sich diese Oxydgele von den pyrognomischen Mineralien, deren Verglimmen nach TH. LIEBISCH<sup>3</sup> durch die Wärmeabgabe bedingt ist, die bei der Rückbildung des kristallisierten Zustandes aus dem amorphen frei wird.

Von einer systematischen Bearbeitung dieser für die Struktur der Gele wichtigen Vorgänge möchten wir absehen, da L. WÖHLER bereits Versuche in größerem Umfang angekündigt hat.

Berlin, Dezember 1913. Chemisch-Technische Versuchsanstalt bei der Kgl. Porzellanmanufaktur.

<sup>1</sup> Über andere Ursachen der Kornvergrößerung vergl. die umfassende, kritische Zusammenstellung von K. ENDELL, Über Kornvergrößerung und Sinterung. Silikat-Zeitschr. Koburg. II. 1914. No. 1 und 2.

<sup>2</sup> P. P. VON WEIMARN, Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden 1912.

<sup>3</sup> TH. LIEBISCH, Sitzbr. Berliner Ak. 1910. p. 350—364.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [1914](#)

Autor(en)/Author(s): Endell K., Rieke R.

Artikel/Article: [Über das Verglimmen einiger Oxydgele beim Erhitzen. 246-249](#)