

# Über den Verlauf von Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen<sup>1</sup>

Von

G. F. HÜTTIG

Mit 11 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Im nachfolgenden soll eine kurze, übersichtliche Darstellung der wichtigsten Erscheinungen und deren Einordnung unter allgemeine Prinzipien gegeben werden, so wie wir es bei dem Studium von Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen, kennen gelernt haben<sup>2</sup>. Es wird demnach der Verlauf von Reaktionen besprochen, welche beispielsweise den folgenden Typen angehören: Modifikation I  $\rightarrow$  Modifikation II (z. B. S rhombisch  $\rightarrow$  S monoklin) oder AB fest  $\rightarrow$  A fest + B gasförmig (z. B.  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) oder A fest + B fest  $\rightarrow$  AB fest (z. B.  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) u. a. m. Das gemeinsame Merkmal solcher Vorgänge ist es, daß feste Zustände ineinander übergehen, wobei allenfalls gleichzeitig auch noch gasförmige oder flüssige Reaktionskomponenten von den festen Phasen aufgenommen oder abgegeben werden. Unsere eigenen Erfahrungen sind fast ausschließlich an Reaktionen gewonnen worden, deren Komponenten Oxyde waren. Da die vorliegende Zusammenstellung eine gesamte Übersicht der auf diesem Gebiete maßgebenden Prinzipien bringen will, so wird auch gelegentlich auf die mit anderen Objekten ausgeführten Arbeiten anderer Forscher zurückgegriffen werden. Damit wird auch die Möglichkeit einer weitergehenden Verallgemeinerung der hier zu behandelnden Grundlagen dargetan.

Bei den folgenden Ausführungen erwies es sich als zweckmäßig, solche Beobachtungen und Aussagen auszuschließen, welche sich nur mit den Ausgangskomponenten einerseits und den endgültigen Reaktionsprodukten andererseits befassen, so wie dies durch die Bruttoreaktionsgleichung ausgedrückt wird. Im Vordergrund des Interesses steht vielmehr die Tatsache, daß im Verlauf der hier betrachteten Reaktionen die festen Phasen lang-

<sup>1</sup> Aktive Oxyde, 103. Mittlg.

<sup>2</sup> Vgl. die Zusammenstellung unserer Mitteilungen im Anhang.

lebige, präparativ bequem erfaßbare *Zwischenzustände* durchschreiten können, welche bezüglich ihrer spezifischen Eigenschaften sowohl untereinander wie auch von den Ausgangs- und Endprodukten völlig verschieden gekennzeichnet sind; die Phänomenologie und die Gesetze dieser Art von Erscheinungen sind ausschließlich in den Vordergrund gerückt.

Damit ergibt sich aber auch eine wesentliche Erweiterung des hier zu behandelnden Gebietes. Es gibt nämlich viele Vorgänge, welche in der aufeinanderfolgenden Ausbildung der von den chemischen Reaktionen her bekannten *Zwischenzustände* bestehen, ohne daß aber in dem System eine chemische Umwandlung — dieses Wort in dem üblichen klassischen Sinne gebraucht — erfolgt. Ein Beispiel hierfür ist ein Gemisch von Berylliumoxyd und Eisenoxyd, in welchem sich bei allmählich steigender Temperatur mannigfache Wechselwirkungen der beiden Komponenten ereignen, welche auch die übereinstimmenden Merkmale etwa mit den bei der Vereinigung von Zinkoxyd und Eisenoxyd bekannten Vorstufen aufweisen, ohne daß es aber jemals zu irgend einer eigentlichen chemischen Umwandlung, z. B. hier zu der Bildung des Berylliumferrits, käme. Ähnlich müssen auch diejenigen Vorgänge gewertet werden, bei denen irgend ein wirklicher, unter Beteiligung fester Phasen stattfindender chemischer Vorgang in bezug auf die Art der sich ausbildenden Zwischenstufen, jedoch unter Beibehaltung des endgültigen, thermodynamisch bestimmten Reaktionszieles durch die bloße Gegenwart eines nach Ablauf der Reaktion praktisch unverändert vorliegenden Stoffes beeinflußt wird. Ein Beispiel hierfür sind die Veränderungen, welche der thermische Zerfall von Calciumcarbonat infolge einer zugemischten Menge Magnesiumoxyd erleidet. In unserer Fragestellung sind somit auch diejenigen Zustände eingeschlossen, welche die Träger der katalytischen Wirksamkeit der sogenannten Mischkatalysatoren sind (z. B. Zinkoxyd/Chromoxyd-Katalysatoren), ferner aber auch die einfachen Katalysatoren (wie z. B. Zinkoxyd), insofern hier Zustände betrachtet werden, welche nicht dem endgültigen Zustand entsprechen.

Daß die *Zwischenzustände* bei den klassischen Reaktionen (das sind solche, bei denen im Sinne der Phasenlehre eine vollkommen verlaufende chemische Reaktion stattfindet) einerseits und bei den unklassischen Reaktionen (deren Ablauf das obige Merkmal nicht trägt) andererseits von einem gemeinsamen Ge-

sichtspunkt behandelt werden müssen, liegt in ihrer Wesensgleichheit begründet. Es wird aus dem Nachfolgenden ersichtlich werden, daß beide Reaktionsarten prinzipiell die gleichen Wege gehen, nur daß die erstere Reaktionsart auf diesem Wege etwas weiter fortschreitet (Endziel: stabile feste Stoffe) als die letztere (Endziel: irgend ein unklassischer Zwischenzustand). In beiden Fällen bestehen die Zwischenvorgänge, soweit sie eine einzelne feste Komponente betreffen, in Veränderungen des Dispersitätsgrades, des Ordnungsgrades der Moleküle, der Anzahl und der Verteilung der Gitterbaufehler bzw. Kristallgitterlücken, soweit sie die Wechselwirkung zweier Komponenten betreffen, in Veränderungen in der durch gegenseitige Abdeckung verschiedener Flächen bedingten Schutzwirkung gegen äußere Einflüsse, in den an den Berührungsstellen verschiedener Komponenten wirksamen, spezifisch gearteten Krafffeldern, in den molekularen Überzügen der einen Komponente auf den Oberflächen der anderen Komponente, den Festigkeiten und der Verteilung dieser molekularen Überzüge und den Diffusionserscheinungen der einen Komponente in dem Kristallgitter einer anderen.

Im nachfolgenden sollen für die einzelnen Reaktionstypen Beispiele herangezogen werden und an diesen zunächst die Phänomenologie beschrieben und daraus die modellmäßige Vorstellung bzw. Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden.

### 1. Reaktionstypus:

A (Modifikation I)  $\rightarrow$  A (Modifikation II).

Als Beispiel wollen wir die von HEDVALL und Mitarbeitern für Schwefel<sup>3</sup> (Fig. 1, linker Teil) und für Wismut<sup>4</sup> (Fig. 1, rechter Teil) mitgeteilten Ergebnisse benützen.

Schwefel besitzt einen Umwandlungspunkt bei 95,6°; unterhalb dieser Temperatur ist die rhombische, oberhalb dieser die monokline Modifikation stabil. Es wurden konstante Mengen Schwefel in Berührung mit einer schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung bei konstanten Temperaturen innerhalb des Temperaturintervalles 91° bis 98° gehalten und nach stets gleichen Zeiten unter den gleichen Bedingungen die oxydierte Menge Schwefel bestimmt. In der Fig. 1 (linker Teil) ist auf der Abs-

<sup>3</sup> J. A. HEDVALL, A. FLOBERG u. P. G. PALSSON, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 75.

<sup>4</sup> J. A. HEDVALL, R. HEDIN u. E. ANDERSSON, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 84.

zissenachse die Reaktionstemperatur, auf der Ordinatenachse die oxydierte Schwefelmenge aufgetragen. Die voll ausgezogene Kurve bezieht sich auf Versuche, welche vom rhombischen, die gestrichelte Kurve auf solche, welche vom monoklinen Schwefel ausgingen.

In der Fig. 1 (rechter Teil) sind die Ergebnisse ganz analoger Versuche mit Wismut dargestellt. Wismut besitzt bei etwa  $75^{\circ}$  einen Umwandlungspunkt, der aber nicht einer Umwandlung des Kristallgitters, sondern einer Umwandlung der „Sekundärstruktur“ („Blockstruktur“, „Mosaikstruktur“) entspricht. In diesem Fall wurde die Auflösungsgeschwindigkeit des Wismuts in Salpetersäure bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

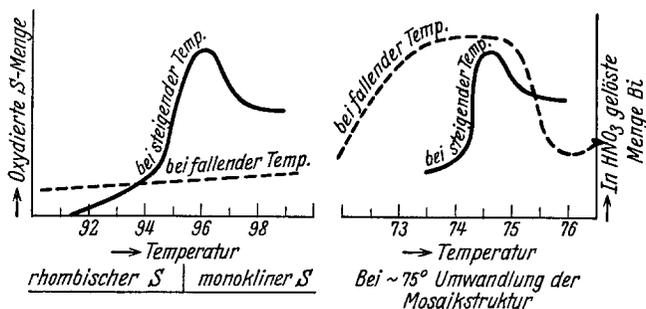


Fig. 1.

Aus diesen Ergebnissen geht folgendes eindeutig hervor: Während des Überganges der einen Modifikation in die andere treten Zwischenzustände auf, welche sich durch eine erhöhte Reaktivität auszeichnen (HEDVALLsches Prinzip). Das ist auch an einigen anderen Fällen gezeigt worden, insbesondere an der erhöhten Reaktivität, welche Siliciumdioxid während seiner Modifikationsübergänge gegenüber Eisen-(III)-oxyd zeigt. Aber auch bei Temperaturpunkten, welche anders geartete Umwandlungen betreffen, wird der Durchgang durch eine gesteigerte Reaktivität bzw. katalytische Wirksamkeit bzw. auch andere maximale Eigenschaften beobachtet, so bei dem magnetischen und elektrischen Curiepunkt, auch während des Überganges eines fehlerhaften Kristallgitters in ein fehlerfreies (Rekristallisation vgl. Fig. 6 ferner 93. Mittlg.), ferner wurde während des Kristallisierens eines paramagnetischen Glases (E. STROTZER, bisher unveröffentlicht) und dem Übergang einer gallertartigen Masse in eine kristallisierte ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 58. Mittlg.) in ähnlicher Weise der Durchgang durch maximal gesteigerte Eigenschaften beobachtet. Daß

es sich hierbei nicht um eine vorübergehende lokale Temperatursteigerung handeln kann, geht unter anderem aus dem Beispiel mit Wismut hervor, wo die maximalen Reaktivitäten sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur beobachtet wurden, trotzdem die Wärmetönung des Vorganges in der einen Richtung exotherm, in der anderen endotherm sein muß. Daß bei dem Schwefel die bei fallender Temperatur ausgeführten Versuche eine solche Aktivitätssteigerung nicht zeigten, ist in der langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit der monoklinen in die rhombische Modifikation begründet.

Allgemein scheint dieses Prinzip dort wirksam zu sein, wo der Übergang einer fixen Lagerung von Molekülen in eine andere Anordnung nur auf dem Weg einer völligen Umgruppierung aller Moleküle möglich ist. Wir können daher die hier beschriebenen Erscheinungen bei Rekrystallisationen erwarten, welche in einem Übergang eines fehlerhaften in ein fehlerfreies Gitter bestehen, wir brauchen sie hingegen nicht zu erwarten, wo die Rekrystallisation lediglich in einer weiteren Vergrößerung der schon vorhandenen großen Kristalle besteht. Für alle hier besprochenen Vorgänge paßt das Bild von dem falsch zugeknöpften Rock (Zustand einer leidlichen Absättigung), der erst vollständig aufgeknöpft werden muß (Zustand einer minimalen Absättigung und daher maximaler Reaktivität), um dann erst richtig zugeknöpft werden zu können (Zustand einer maximalen Absättigung). Im Interesse einer kurzen Bezeichnungsweise wollen wir die auf solchen Ursachen beruhenden Erscheinungen als das „Prinzip von dem falsch zugeknöpften Rock“ bezeichnen.

## 2. Reaktionstypus: A fest + B fest $\rightarrow$ AB fest<sup>5</sup>.

Die Beschreibung der in diesem Reaktionstypus auftretenden Erscheinungen möge an Hand der Figuren 2, 3 und 4 erfolgen.

Die Fig. 2 bezieht sich auf den Vorgang  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Es wurde ein bestimmtes Zinkoxyd und Eisenoxyd im stöchiometrischen Verhältnis (1  $\text{ZnO}$ :1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gemischt und Anteile hievon immer in der Dauer von 6 Stunden auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt. Von jedem der so hergestellten Präparate wurde nach dem Auskühlen eine Reihe von Eigen-

<sup>5</sup> Eine ausführliche Behandlung dieses Reaktionstypus findet sich in der 101. Mittlg.

schaften bestimmt. In der Fig. 2 sind auf der Abszissenachse die Temperatur der Vorbehandlung und in den einzelnen Feldern auf der Ordinatenachse die jeweils beobachteten Eigenschaften bildlich dargestellt: Das Feld 1 zeigt das Sorptionsvermögen gegenüber einem in Methanol aufgelösten Bordeauxrot, das Feld 2 die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber der Reaktion  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ , beobachtet bei  $250^\circ$ , das Feld 3 die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber der Reaktion  $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ , beobachtet bei  $510^\circ$ , das Feld 4 die Hygroskopizitäten, d. h. die Geschwindigkeiten, mit welchen die einzelnen Präparate unter vergleichbaren Verhältnissen Wasserdampf sorbieren, das Feld 5 gibt die Veränderungen an, welche die Farbe innerhalb des OSTWALD'schen Farbatlasses erleidet, das Feld 6 die pyknometrisch bestimmten Dichten, das Feld 7 die magnetischen Suszeptibilitäten, wobei der Teil der Kurve, der sich auf *ferromagnetische* Präparate bezieht, gewellt gezeichnet ist, das Feld 8 die Intensität einer charakteristischen, dem  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  zukommenden Linie des Röntgenogramms (diese Linie wird also überhaupt erst oberhalb  $600^\circ$  sichtbar, um dann mit steigender Temperatur an Intensität zuzunehmen), das Feld 9 in gleicher Weise die Intensität einer dem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zukommenden Linie (die Linie ist bis  $600^\circ$  praktisch unverändert, nimmt bei weiterer Temperatursteigerung an Intensität ab, um bei den auf etwa  $800^\circ$  vorerhitzten Präparaten vollständig zu verschwinden), im Feld 9 ist nach oben zu die Fluoreszenzintensität aufgetragen, welche das reine  $\text{ZnO}$  bei gleicher Vorbehandlung in größerem Ausmaße als das  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  hat (59., 75., 89., 91., 92., 96. Mittlg.).

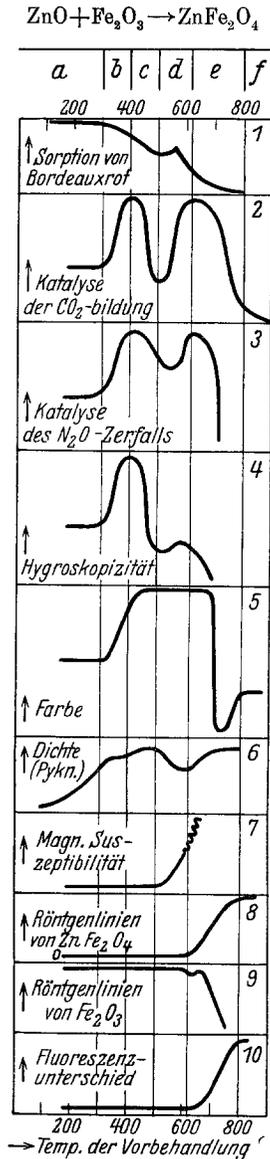


Fig. 2.

In der gleichen Weise bezieht sich die Fig. 3 auf den Vorgang  $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Hier wurde von jedem Präparat die Löslichkeit in Salzsäure bestimmt, und zwar bezieht sich die voll ausgezogene Kurve auf die Löslichkeiten des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und die gestrichelt gezeichnete Kurve auf diejenigen des  $\text{MgO}$  (99. Mittlg.).

Schließlich bezieht sich die Fig. 4 auf das an dem System  $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  nach den radioaktiven Methoden von O. HAHN gemessene Emanationsvermögen (bisher unveröffentlichte Versuche von H. KITTEL). Dem für die Darstellung der Präparate verwendeten Eisenoxyd war etwas Radiothor einverleibt worden. Das

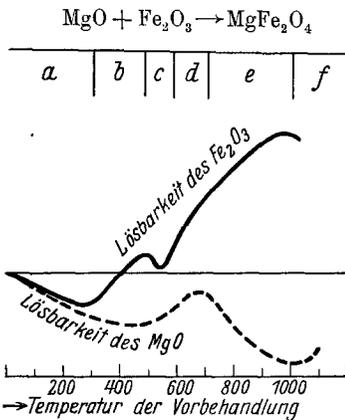


Fig. 3.

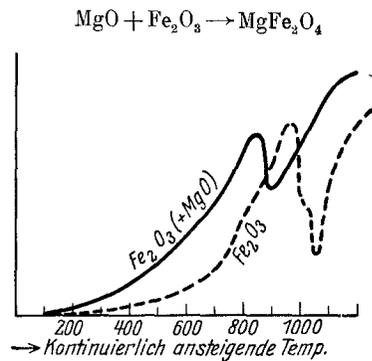


Fig. 4.

Ausgangspräparat wurde kontinuierlich ansteigend erhitzt und das Emanationsvermögen wurde während des Erhitzens beobachtet (Temperatur auf der Abszissenachse). Die voll ausgezogene Kurve bezieht sich auf das Gemisch  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ , die gestrichelte Kurve auf das Verhalten des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ohne jeden Zusatz.

Aus diesen Beispielen kann man schon ersehen, daß der Übergang von dem Oxydgemisch in die kristallisierte chemische Verbindung durch sehr verschieden gekennzeichnete und auf die einzelnen Untersuchungsmethoden sehr verschiedenartig ansprechende Zwischenzustände hindurchgeht. Die Untersuchungen, welche nur auf Veränderungen in der Oberfläche ansprechen (wie Messung der adsorptiven und katalytischen Wirksamkeiten, der Hygroskopizitäten, der Farbe) beginnen die ersten Veränderungen schon bei einer verhältnismäßig sehr niedrigen Temperatur (etwa 300°) anzuzeigen, die Messungen der Farbstoffsorptionen sogar noch tiefer (etwa bei 150°). Diejenigen Messungen, welche

das erstmalige Auftreten von kristallisierten  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  anzeigen (Röntgenuntersuchungen, Fluoreszenz, Nachweis von ferromagnetischem Charakter), lassen erkennen, daß die Bildung des kristallisierten Zinkferrits erst bei  $800^\circ$  beginnt. Sehr lehrreich ist es, daß die sehr genau verfolgbaren paramagnetischen Eigenschaften, ganz unabhängig von den bisher betrachteten, die erste Veränderung bei etwa  $520^\circ$  anzeigen.

Die hier und an vielen anderen Systemen gewonnenen Ergebnisse lassen sich nach dem jeweils die Erscheinung beherrschenden Prinzip in folgender Weise deuten:

a) Die Abdeckungsperiode (Fig. 2: bis etwa  $300^\circ$ ).

Schon ein bloßes Vermischen bei Zimmertemperatur kann eine so innige Oberflächenberührung herbeiführen, daß die der Einwirkung von Gasen und gelösten Stoffen zugängliche Oberfläche wesentlich kleiner ist, als dies im unvermischten Zustand der Fall ist. Von dieser Erscheinung werden bei den Sorptionsvorgängen aus Lösungen die gröber dispersen Sorptiva naturgemäß stärker beeinflusst als die feiner dispersen. Eine mäßige Temperatursteigerung in der Vorbehandlung des Präparates verstärkt den Effekt insofern, als auch die feineren Poren unzugänglicher werden.

b) Periode der Aktivierung infolge der Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen (Fig. 2: etwa  $300^\circ$  bis  $400^\circ$ ).

Dieser auf die Abdeckungsperiode folgende Lebensabschnitt wird möglicherweise in zwei, bei manchen Systemen zeitlich getrennt beobachtbare Abschnitte geteilt werden müssen:

α) Die an den Berührungspunkten der beiden Komponenten liegenden Moleküle werden durch das Kraftfeld der angrenzenden Moleküle in einen reaktiveren Zustand versetzt. Dies würde zwar zur Erklärung der gesteigerten katalytischen Wirksamkeiten („aktive Zentren“ von H. S. TAYLOR, „synergetische Verstärkung“ von G. M. SCHWAB), nicht aber auch zur Erklärung der gleichzeitig beobachteten Steigerung der sorptiven Eigenschaften (Hygroskopizität) auslangen.

β) Die bei beiden Komponenten bei tieferen Temperaturen praktisch vollständig an ortsfesten Gitterpunkten festgehaltenen Moleküle werden bei höheren Temperaturen eine gewisse Beweg-

lichkeit erhalten („TAMMANNscher Platzwechsel“, „Selbstdiffusion“). Bei allmählich ansteigender Temperatur wird eine solche Beweglichkeit in nennenswertem Ausmaße zuerst bei den in der *Oberfläche* liegenden Molekülen der Komponente mit den leichter beweglichen Molekülen eintreten. Diese sich bewegenden Moleküle können von den Berührungsstellen unter Bevorzugung der Kanten und Risse (SCHWAB und PIETSCH) auch auf die Oberfläche der anderen Komponente gelangen und diese mit einer sehr dünnen, vielleicht molekularen Schichte überziehen. So verteilte Moleküle können natürlich eine höhere Reaktivität (vgl. Fig. 3 im Abschnitt *b*) die steigende Löslichkeit des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = „Actuarius“) aufweisen und mit Rücksicht auf das Kraftfeld der Unterlage, in welchem sie sich befinden, auch spezifische Eigentümlichkeiten zeigen. Die Oberfläche der umhüllten Komponente wird durch diesen Vorgang stabilisiert. (Vgl. Fig. 3 im Abschnitt *b*) die fallende Löslichkeit des  $\text{MgO}$  = „Actor“).

*c*) Periode der Desaktivierung der Zwittermoleküle und der molekularen Oberflächenüberzüge (Fig. 2: etwa  $400^\circ$ — $500^\circ$ ).

Die während der vorigen Periode gebildete molekulare Oberflächenschicht besteht aus aktivierten Molekülen, welche bei der Bildungstemperatur zum größten Teil als in der Oberfläche frei beweglich (VOLMER) oder zumindest sehr locker gebunden angenommen werden müssen. (Aktivierte Adsorption, H. S. TAYLOR). Eine weitere Temperatursteigerung kann eine Verfestigung der Bindung dieser Moleküle mit der Unterlage und wahrscheinlich auch eine bestimmte ortsfeste Einordnung auf der Kristalloberfläche der Unterlage herbeiführen. Damit ist eine Verminderung der Aktivität dieser Moleküle verbunden (Desaktivierung).

*d*) Periode der Aktivierung als Folge der inneren Diffusion (Fig. 2: etwa  $500^\circ$ — $620^\circ$ ).

Wenn nach der Desaktivierung der molekularen Oberflächenüberzüge die Temperatur weiter gesteigert wird, so wird die Temperatur erreicht, bei welcher bereits die Moleküle der einen Komponente innerhalb des eigenen Gitters einen merklichen Platzwechsel ausführen. Der Eintritt dieses Ereignisses ist eine Voraussetzung dafür, daß die Moleküle dieser leichter beweglichen Komponente nun auch in das Gitter der anderen Komponente auf dem Wege einer Diffusion eindringen. Von einem solchen

Vorgang wird selbstverständlich sowohl das Gitter als auch die Oberfläche der letzteren Komponente beeinflusst.

Bei dem System  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  beträgt die Aktivierungswärme dieses Vorganges 70.000 cal. Aus einer Anzahl verschiedener Gründe ist man berechtigt anzunehmen, daß das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in das  $\text{ZnO}$  bzw.  $\text{MgO}$  diffundiert. Dadurch würde das  $\text{MgO}$  eine Auflockerung erfahren; in der Tat sieht man [Fig. 3, Periode *d*] den stärksten Anstieg in der Löslichkeit des  $\text{MgO}$  (welches also diesmal der „Actuarium“ ist), wohingegen der Löslichkeitsanstieg des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gerade in diesem Gebiete etwas gehemmt ist.

e) Periode der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung (Fig. 2: etwa  $620^\circ$ — $800^\circ$ ).

In dem Maße, als die Konzentration der diffusionsfähigen Komponente innerhalb des Gitters der anderen Komponente ansteigt, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß es aus der festen Lösung zu einer Ausscheidung der kristallisierten Additionsverbindung kommt. Der Zeitpunkt, in welchem dieses Ereignis eintritt, scheint einstweilen schwer reproduzierbar zu sein, als ob es von der Anwesenheit schwer kontrollierbarer Kristallkeime abhängig wäre.

f) Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler innerhalb der neu entstandenen kristallisierten Additionsverbindung (Fig. 2: oberhalb  $800^\circ$ ).

Das kristallisierte Reaktionsprodukt ist mit Gitterbaufehlern behaftet und sehr fein dispers. Bei weiterer Temperatursteigerung gehen diese Systeme in den Zustand eines stabilen, fehlerfrei kristallisierenden, grob dispersen Pulvers über (vgl. a. Abschnitt 1).

Die Zahl der in ähnlicher Weise untersuchten Systeme ist derzeit recht groß (etwa 25) (vgl. a. die Zusammenstellung der mit einem \* bezeichneten Arbeiten am Ende der vorliegenden Mitteilung.) Eine Anzahl von Systemen läßt sich zwanglos in die obige Einteilung einfügen. Demgegenüber gibt es Systeme, bei denen sich irgend ein Effekt gegenüber den anderen nur unzulänglich durchsetzt oder praktisch überhaupt ausbleibt.

Von den verschiedenartigen Einflüssen, welche den Reaktionsablauf graduell verändern können, ist der Einfluß des Mischungsverhältnisses und der Reaktionstemperatur (96. Mittlg.) und die Aktivität der Ausgangskomponenten bei isothermer Lei-

tung näher untersucht worden. Bei dem System  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  kann ein ganz geringer Chromoxydzusatz (nicht über 5 Mol %) zu dem Zinkoxyd unter sonst vergleichbaren Bedingungen maximale katalytische Effekte des Methanolzerfalles bewirken (83. Mittlg.). Ein solches Verhalten läßt sich sehr gut aus der Vorstellung verstehen, daß zur Ausbildung eines aktiven (synergetisch wirksamen) molekularen Oberflächenüberzuges des Chromoxyds über das Zinkoxyd [Periode *b*)] nur eine sehr geringe Menge des ersteren erforderlich ist und daß ein unnötiger Überschuß des an sich hier katalytisch wenig wirksamen Chromoxyds als Ballast wirkt.

Aus den kinetischen Untersuchungen über die Aktivierungswärme der Teilvorgänge folgt, daß zur präparativen Darstellung eines bestimmten Zwischenzustandes diejenige Temperatur die geeignetste ist, bei welcher das Verhältnis seiner Bildungsgeschwindigkeit (aus dem vorangehenden Zustand) und seiner Umwandlungsgeschwindigkeit (in den nachfolgenden Zustand) möglichst günstig ist, d. h. der erstere Wert im Vergleich zu dem letzteren möglichst groß ist.

Für die meisten Systeme läßt sich ein bestimmter charakteristischer *q*-Wert angeben, welcher die Aktivierungswärme des  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfalles darstellt, wenn dieser von dem *aktivierten* Zustand des betreffenden Systems katalysiert wird.

### 3. Reaktionstypus $\text{AB fest} \rightarrow \text{A fest} + \text{B fest}$ .

Dieser Typus stellt den entgegengesetzten Reaktionsverlauf des im vorigen Abschnitt behandelten Vorganges dar. Daß auch bei diesem Vorgang aktive Zwischenzustände durchschritten werden, zeigen die magnetischen Untersuchungen des *Nontronits* von GEILMANN, KLEMM und MEISEL<sup>6</sup>. Nontronit ist ein ferroeisenfreies Ferrisilikat der Formel  $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Bei dem Erhitzen verliert das Mineral unterhalb  $200^\circ$  das Kristallwasser, zwischen  $300^\circ$  und  $500^\circ$  das Konstitutionswasser, zwischen  $800^\circ$  und  $1200^\circ$  treten die hier interessierenden Zwischenzustände auf, welche schließlich zur Bildung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  führen. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten einer Reihe von verschieden hoch erhitzten Anteilen des Präparates (auf der Abszissenachse ist die Temperatur der Vorerhitzung eingetragen) sind in der Fig. 5 dargestellt. Auf der Ordinatenachse sind bei konstanter Feldstärke die Suszeptibilitäten aufgetragen, wobei

<sup>6</sup> W. GEILMANN, W. KLEMM u. K. MEISEL, *Naturwiss.* 20 (1932) 639.

die ferromagnetischen Zustände durch eine Wellenlinie dargestellt sind. Man sieht auch hier, daß die den Zwischenzuständen zukommenden Suszeptibilitätswerte höher sind sowohl als diejenigen des Ausgangsstoffes, wie auch

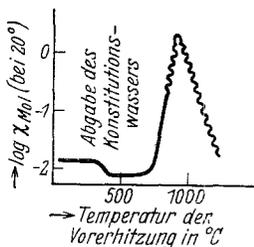
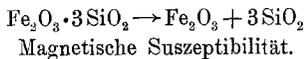
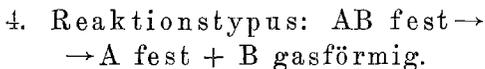


Fig. 5.

diejenigen der endgültigen Reaktionsprodukte.

Trotzdem diesem Reaktionstypus fraglos nicht nur ein prinzipielles, sondern auch ein technisches Interesse zukommt (z. B. bei der „Aktivierung durch Calcinieren“, vor allem aber bei den Prozessen der Keramik u. a. m.), liegen bis jetzt eingehende Untersuchungen nicht vor. Für den Vorgang  $2\text{FeAsO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_5$  beschreiben ADADUROW und GERNET<sup>7</sup> den Ablauf in zwei Teilvorgängen.



Eine solche gut untersuchte Reaktion ist die Entwässerung des Nadeleisenerzes, entsprechend dem Gesamtvorgang  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Dampf) (93., 94. und 100. Mittlg.). In der Fig. 6 sind für eine Reihe von verschiedenen

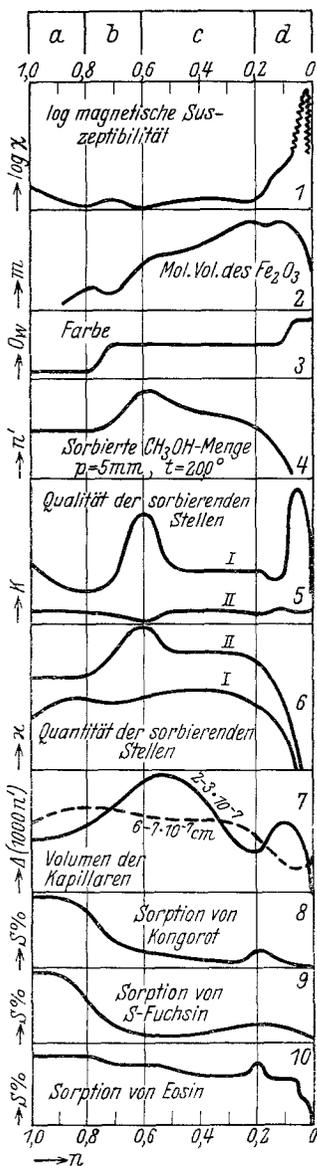
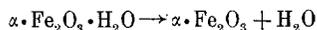


Fig. 6.

<sup>7</sup> J. E. ADADUROW u. D. W. GERNET, Chem. J. Ser. W. J. phys. Chem. 3 (1932) 507.

weitgehend entwässerten Präparaten eine Anzahl von Eigenschaften bildlich dargestellt. Auf der Abszissenachse ist der Wassergehalt des jeweils untersuchten Präparates aufgetragen, und zwar bedeutet  $n = \text{Anzahl Mole H}_2\text{O pro 1 Mol Fe}_2\text{O}_3$ . Auf der Ordinatenachse ist im Feld 1 die magnetische Suszeptibilität bei konstanter Feldstärke aufgetragen, wobei die ferromagnetischen Zustände durch eine Wellenlinie kenntlich gemacht sind; in dem Feld 2 ist der aus den pyknometrisch bestimmten Dichten errechnete Wert von  $m$  eingetragen, wobei  $m = (Mv - Mv_0 \cdot n)/(1 - n)$  bedeutet ( $Mv = \text{Molekularvolumen des betreffenden Präparates}$ ,  $Mv_0 = \text{Molekularvolumen des Nadeleisenerzes}$ ), es wäre somit in der klassischen Betrachtungsweise das Molekularvolumen des durch Entwässerung entstandenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; in dem Felde 3 ist in der gleichen Weise wie in Fig. 2 (Feld 5) die Farbe veranschaulicht; in dem Feld 4 die Menge Methanol, welche das Präparat bei  $20^\circ \text{C}$  und bei einem Dampfdruck des  $\text{CH}_3\text{OH} = 5 \text{ mm}$  aufnimmt; in den Feldern 5, 6 und 7 sind einige aus den für jedes Präparat gegenüber Methanol aufgenommenen Sorptionsisothermen gewonnenen Rechenwerte eingetragen; trägt man nämlich die an ein und demselben Präparat bei einer Adsorptionsisotherme gemessenen Gleichgewichtsdrucke  $= p$  auf einer Abszissenachse auf und senkrecht dazu die Werte  $p/n'$ , wobei  $n'$  die bei dem Druck  $p$  vom Bodenkörper aufgenommene Methanolmenge bedeutet, so müssen die so erhaltenen Punkte auf einer Geraden liegen, falls die Voraussetzungen für die Gültigkeit der LANGMUIR'schen Adsorptionstheorie erfüllt sind; ist  $\alpha$  der Neigungswinkel dieser Geraden gegen die Abszissenachse, so ist  $\alpha = 1/tgz$  ein Maß für die Quantität (Anzahl) der adsorbierenden Stellen; bezeichnet man die Größe des Abschnittes der Geraden auf der Ordinatenachse mit  $b$ , so ist  $K = \alpha b$  ein Maß für die Qualität (Güte) der adsorbierenden Stellen. Die Werte für  $K$  sind in dem Feld 5, die Werte für  $\alpha$  in dem Feld 6 aufgetragen. Die Analyse der so ausgewerteten tatsächlichen Beobachtungen hat gezeigt, daß man bei *jedem* Präparat *zwei* Arten von adsorbierenden Stellen annehmen muß. Solche Stellen, welche besser adsorbieren, aber in geringerer Zahl vorhanden sind (adsorbierende Stellen der ersten Art, in der Figur mit I bezeichnet) und solche Stellen, welche schlechter adsorbieren, aber in größerer Zahl vorhanden sind (adsorbierende Stellen der zweiten Art, in der Figur mit II bezeichnet). Alle diese Auswertungen können nur auf Grund derjenigen Gleichgewichtsdrucke vorgenommen werden, welche zu einer Kapillarkon-

densation nicht ausreichen. Für das Gebiet der Kapillarkondensation sind einige Rechenwerte in dem Felde 7 dargestellt; auf der Grundlage der ZSIGMONDYschen Berechnung des Kapillardurchmessers aus dem zugehörigen Gleichgewichtsdruck wurde die Größe des Kapillarvolumens berechnet, welche von Kapillaren mit dem Durchmesser  $2 \cdot 10^{-7}$  bis  $3 \cdot 10^{-7}$  cm liegt (voll ausgezogene Kurve) und in gleicher Weise für Kapillaren, deren Durchmesser in dem Intervall  $6 \cdot 10^{-7}$  bis  $7 \cdot 10^{-7}$  cm liegt (gestrichelte Kurve). Schließlich sind in den Feldern 8, 9 und 10 in der gleichen Weise wie in der Fig. 2, Feld 1, die Sorptionswerte gegenüber Kongorot bzw. Säure-Fuchsin bzw. Eosin dargestellt.

Mit einer ähnlichen Fragestellung wurde der Verlauf der Reaktionen  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnC}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und anschließend  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO} + \text{CO}_2$  untersucht (52. Mittlg.); diese Vorgänge wurden durch pyknometrische Dichtebestimmungen, dispersoid-analytische Untersuchungen, Aufnahme von Mikrophotogrammen und der TAMMANNschen Methode der Umdrehungsgeschwindigkeit eines Rührers verfolgt. Es hat ferner SLONIM<sup>8</sup> den Vorgang der allmählichen Entwässerung an einer Reihe von Zeolithen röntgenspektroskopisch untersucht, wobei sich folgendes ergab: Hat an einer Kristallfläche oder im Innern die Dissoziation begonnen, so bleibt zuerst die Zelle, aus der ein Bestandteil entwichen ist, in ihrer Form und Größe bestehen, auch dann, wenn es sich um größere Bezirke handelt. Der Veränderung der Größe der Zelle folgt ein Zustand der Umordnung der inneren Struktur (Röntgenasterismus, schwaches bzw. völliges Ausbleiben von Röntgenbildern), was einem Zustand der Amorphie entsprechen würde, aus dem sich dann der endgültige Gittertypus ausbildet; hiebei ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die hier angegebenen zwei Zwischenzustände, nämlich die Erhaltung des Gittertyps und der amorphe Charakter keine irgendwie bevorzugte Haltepunkte auf dem Wege der Umwandlung sind; diese Vorgänge sind also sicher wesensähnlich, jedoch besser erfaßbar als die im Abschnitt 1 unter das „HEDVALLsche Prinzip“ eingeordneten Erscheinungen.

In ähnlicher Weise, wie der Verlauf der in Abschnitt 2 beschriebenen Reaktionstypen sich in einzelne, zeitlich aufeinanderfolgende Vorgänge zergliedern läßt, kann dies auch an Hand

<sup>8</sup> Ch. SLONIM, Z. Elektrochem. **36** (1930) 439.

der Entwässerung des Nadeleisenerzes (Fig. 6) für den vorliegenden Reaktionstypus erfolgen. Die Lebensabschnitte und ihre Kennzeichen sind die folgenden:

a) Periode der homogenen Umwandlung ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$  bis  $0\cdot8 \text{ H}_2\text{O}$ ).

Als derzeit wahrscheinlichste Deutung kommt die Annahme in Betracht, daß in diesem Gebiete in dem Bodenkörper eine einzige Phase variablen Wassergehaltes vorliegt. So wie zumindest das nicht völlig geordnete Gitter vom Nadeleisenerztypus einen variablen, über die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$  hinausgehenden Wassergehalt beherbergen kann, kann es auch noch eine Zeitlang existieren, wenn der Wassergehalt unter diesen Betrag sinkt.

b) Periode der Entmischung in zwei Phasen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0\cdot8 \text{ H}_2\text{O}$  bis  $0\cdot6 \text{ H}_2\text{O}$ ).

Im Verlaufe der eben gekennzeichneten Periode a) nimmt die Konzentration des Wassers innerhalb des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Gitters immer mehr ab, bis es schließlich auf dem Weg über zunächst vereinzelt auftretende Keime zu einem spontanen Umklappen in das  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gitter kommt. Hievon wird größenordnungsmäßig ein solcher Teil des Gitters erfaßt, welcher der bis dahin ausgetriebenen Menge Wasser ungefähr äquivalent ist, das sind in dem hier herangezogenen Beispiel immerhin etwa 20% des gesamten Bodenkörpers. Für Modifikationsänderungen besagt das HEDVALLsche Prinzip, daß im Zustand der Umwandlung die chemische Reaktivität und auch einige sonstige Eigenschaften maximale Werte durchschreiten. Nach unseren Erfahrungen ist die gesteigerte Aktivität auch vielfach durch höhere magnetische Suszeptibilitäten charakterisiert.

c) Periode der Entwässerung mit zwei festen Phasen im Bodenkörper ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0\cdot6 \text{ H}_2\text{O}$  bis  $0\cdot2 \text{ H}_2\text{O}$ ).

In diesem Teil erfolgt die Entwässerung so, wie es der klassischen Vorstellung über diesen Vorgang entspricht, daß nämlich jede entnommene Wassermenge von einer entsprechenden Verminderung der wasserreicheren und Vermehrung der wasserärmeren Phase begleitet ist. Allerdings ist die letztere Phase sicher nicht einheitlich; aus den Röntgenogrammen ist zu schließen, daß sie in Zuständen verschiedenen Ordnungsgrades vorliegt, wobei ein Teil als noch vorwiegend amorph, ein anderer Teil schon als vorwiegend kristallisiert im Bodenkörper enthalten ist.

*d*) Periode der Ausheilung von Kristallbaufehlern ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$  bis  $0.0 \text{H}_2\text{O}$ ).

Zu Beginn dieser Periode liegt ein  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit wenig geordnetem Kristallgitter vor, welches das in dem Bodenkörper noch enthaltene Wasser innerhalb dieses Kristallgitters (oder vielleicht auch zum Teil angereichert an den Oberflächen) beherbergt. Die Vorgänge dieser Periode bestehen nun in einem Übergang des ungeordneten Gitters in das geordnete Hämatitgitter. Während der ersten Abläufe dieser Vorgänge wird auch das restliche, im Bodenkörper noch vorhandene Wasser ausgestoßen. Auffallend ist es nun, daß diese Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler oder Rekristallisation von einem Durchschreiten maximaler aktiver Eigenschaften begleitet ist, eine Erscheinung, wie wir sie schon früher (Abschnitt 1) unter das „Prinzip von dem falsch zugeknöpften Rock“ eingeordnet haben.

Diese Einteilung und Deutung des gesamten Reaktionsablaufes ergibt sich nicht nur auf Grund der in der Fig. 6 dargestellten Beobachtungen, sondern auch aus den hier in den Einzelheiten nicht näher mitgeteilten röntgenspektroskopischen Befunden.

Die Periode der homogenen Umwandlung (Periode *a*) wird um so mehr in Erscheinung treten und die beiden nachfolgenden Perioden verkürzen und vielleicht völlig verdrängen, je mehr sich das Ausgangsprodukt von dem gut kristallisierten Zustand entfernt und dem Zustand eines amorphen Geles nähert. In dieser Richtung liegt auf dem Gebiete der Oxyhydrate ein großes experimentelles und theoretisches Material vor<sup>9</sup>. Sehr naheliegend sind hier auch die Fragen nach einer Verknüpfung der klassischen Lehre von der Statik und Dynamik heterogener Systeme mit der modernen Lehre von der Bedeutung der „aktiven Zentren“ bei der Reaktionsgeschwindigkeit und katalytischen Wirksamkeit (Vortrag in Wien 1931, 45. Mittlg.). Die zahlreichen Arbeiten, welche sich mit der Kinetik dieses Reaktionstypus befassen, unterstellen ihrer Deutung stets nur einen Vorgang, wie er der Periode *b*) entspricht. Selbst dort, wo dies tatsächlich zutrifft, darf nicht übersehen werden, daß der Entwässerungsvorgang doch eine Superposition vieler einzelner Vorgänge ist (79. Mittlg.). Wenn die eigentliche Gasabgabe der langsamste Vorgang ist und wenn sich alle noch unzersetzten Moleküle im Boden-

<sup>9</sup> Vgl. R. FRICKE u. G. F. HÜTTIG, Handbuch der Oxyhydrate (allgemeiner Teil), Akad. Verlagsges. Leipzig 1936.

körper statistisch untereinander gleich verhalten, so erfolgt die Zersetzung nach einem monomolekularen Schema, d. h. die Zerfallsgeschwindigkeit  $= c = kn$ , wobei  $n$  die jeweils in dem Bodenkörper noch vorhandene unzersetzte Menge und  $k$  einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Zerfallen jedoch die an der Oberfläche oder in den Phasengrenzen liegenden Moleküle wesentlich rascher als die übrigen und weicht die Form der Partikel nur wenig von einem regulären Körper ab, so ist die Zerfallsgeschwindigkeit  $= c = kn^{2/3}$ . Treffen die vorigen Voraussetzungen zu, ist jedoch die Diffusion des Gases von der Zerfallsstelle zu der Oberfläche der langsamste Vorgang, so wird die Zerfallsgeschwindigkeit  $= c = kn^{1/3}$  (54., 56., 57., 65., 71. und 79. Mittlg.). Demnach kann also auch durch eine entsprechende Formgebung (z. B. Ausbreitung des Bodenkörpers in sehr dünnen Schichten) die Kinetik und der Reaktionsweg verändert werden (76. Mittlg.).

### 5. Gedächtnis der Materie.

Mit dem vorigen Reaktionstypus in engem Zusammenhang, jedoch von einer viel allgemeineren Zuständigkeit sind die Erscheinungen, welche wir als das „Gedächtnis der Materie“ bezeichnen wollen. Wir verstehen darunter die Erscheinung, daß Stoffe, welche im klassischen Sinn als identisch angesprochen werden müssen, je nach dem Ausgangsmaterial, aus welchem sie hergestellt wurden, noch deutliche, durch das Ausgangsmaterial bedingte Eigenschaften zeigen.

Ein durch vorsichtiges Entwässern aus dem amorphen Aluminiumoxydhydrat-Gel hergestelltes  $\gamma$ -Aluminiumoxyd gibt bei der Wiederbewässerung wieder ein amorphes Aluminiumoxydhydrat. Ein aus Bayerit hergestelltes  $\gamma$ -Aluminiumoxyd gibt bei der Wiederbewässerung wieder den Bayerit (67. Mittlg.). Eine eingehende Untersuchung hat die Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit verschiedener Magnesiumoxyde von ihrer Darstellungsart und Vorgeschichte erfahren (77. Mittlg.). Am anschaulichsten wird das hier maßgebende Prinzip durch die bisher nicht veröffentlichten Versuche von ZEIDLER und FRANZ dargestellt: ein durch thermische Zersetzung von Aluminiumnitrat hergestelltes Aluminiumoxyd war z. B. in Salpetersäure vierzehnmal löslicher als in Essigsäure, wohingegen ein aus basischem Aluminiumazetat hergestelltes Aluminiumoxyd unter den ganz gleichen Verhältnissen in Salpetersäure nur 28mal löslicher war als in Essigsäure. Eine Versuchsreihe, welche außer auf die

beiden genannten Ausgangsprodukte auch auf Aluminiumoxyde ausgedehnt wurde, welche aus Aluminiumformiat bzw. Aluminiumtartrat hergestellt wurden und bei denen auch die Löslichkeiten außer in Salpetersäure und Essigsäure in Ameisensäure und Weinsäure untersucht wurden, zeigten als allgemeine Richtlinie, daß immer diejenige Säure das relativ größte Lösungsvermögen hat, welche in dem zur Herstellung des Oxyds verwendeten Salz enthalten war.

In der Fig. 7 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe gezeichnet, welche die Löslichkeiten einer Reihe von Präparaten betrifft, welche aus Aluminiumnitrat hergestellt wurde und welche sich durch ein verschiedenes Ausmaß der Zersetzung unterscheidet. Auf der Abszissenachse sind die Procente des gesamten Glühverlustes eingetragen, welche das jeweils untersuchte Präparat noch besitzt. Im unteren Teil dieser Figur ist auf der Ordinatenachse die Löslichkeit dieser Präparate, und zwar in Salpetersäure bzw. Essigsäure bestimmter Konzentration aufgetragen. Im oberen Teil dieser Figur ist auf der Ordinatenachse das Verhältnis der Löslichkeit in Salpetersäure und Essigsäure gezeichnet. Man sieht, daß dieser Wert in unserem Fall ein Maximum zeigt, wenn noch etwa 43% verflüchtigbarer Substanzen in dem Präparat enthalten sind.

Die Gesamtheit der Ergebnisse zwingt zu folgender Auffassung: Die festen Stoffe (in diesem Fall das Aluminiumoxyd) entstehen im allgemeinen zuerst in Kristallaggregaten, welche noch mit Gitterbaufehlern behaftet sind. Die Gitterbaufehler bestehen vielfach in unbesetzt gebliebenen (leeren) Stellen innerhalb des Gitters. Die Anordnung dieser Fehler, welche wir als den „Rhythmus der Anordnung“ bezeichnen wollen, trägt noch die Merkmale des Ausgangsstoffes, ist also je nach der Wahl des Ausgangsstoffes verschieden. Dieser Rhythmus der Anordnung ist so geartet, daß er unter allen möglichen Anordnungen derjenige ist, welcher die rascheste Rückverwandlung in das ursprüngliche Ausgangsprodukt ermöglicht.

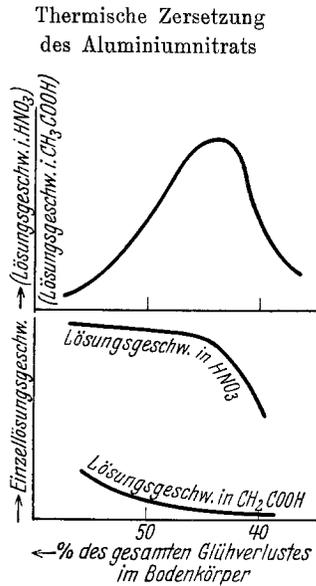
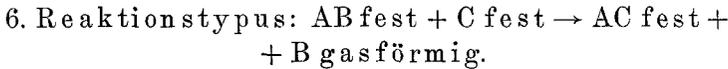


Fig. 7.

Werden (z. B. durch ein höheres Erhitzen) die Gitterbaufehler der aus verschiedenen Ausgangsstoffen hergestellten Aluminiumoxyde ausgeheilt, so werden auch die eben gekennzeichneten Unterschiede verschwinden. So läßt es sich auch verstehen, daß die Erscheinungen des Gedächtnisses der Materie bei fortschreitender Zersetzung zunächst dauernd anwachsen (vgl. den Anstieg zu einem Maximum in Fig. 7), daß aber ein weiteres Erhitzen wieder zu einem Abklingen dieser Erscheinungen führen muß.

Möglicherweise sind letzte kleine Mengen der flüchtigen Komponente, welche homogen in der festen Phase verteilt sind, zur Erhaltung der Gitterbaufehler notwendig. Über die Methoden und Ergebnisse der Strukturbestimmung solcher als „aktive Zustände“ bezeichneten fehlerhaften Kristallaggregate ist schon früher (66. Mittlg.) eingehend berichtet worden.



Zur Veranschaulichung dieses Reaktionstyps benützen wir die an der Reaktion  $\text{SrCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrFe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$  ausgeführten Beobachtungen (78. Mittlg.).

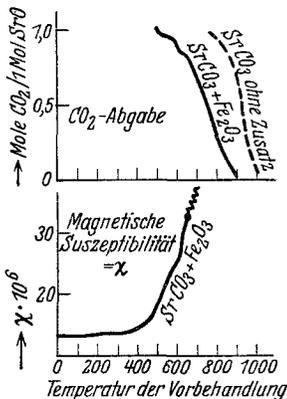
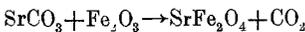


Fig. 8.

In ähnlicher Weise und in der gleichen Darstellung, wie dies bei den in der Fig. 2 aufgenommenen Versuchen der Fall ist, wurden verschiedene Anteile eines stöchiometrischen Gemisches von Strontiumcarbonat und Eisenoxyd (1  $\text{SrCO}_3$ :1  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) auf verschieden hohe Temperaturen während gleich langen Zeiten erhitzt. In der Fig. 8 ist auf der Abszissenachse die Temperatur der Vorbehandlung und im oberen Teil dieser Figur auf der Ordinatenachse die Anzahl Mole  $\text{CO}_2$ /pro 1 Mol SrO im Bodenkörper nach dieser Behandlung aufgetragen. Für Vergleichszwecke sind

in dem gleichen Feld die gleichen Angaben für den Fall (gestrichelt) eingezeichnet, daß das Strontiumcarbonat für sich, also ohne jeden Zusatz, die gleiche Vorbehandlung erfährt. In dem unteren Teil der Fig. 8 ist die an jedem Präparat gemessene magnetische Suszeptibilität gezeichnet; bei einer Vorbehandlung

bis etwa  $660^{\circ}$  ist der Bodenkörper paramagnetisch, oberhalb dieser Temperatur (in der Fig. 8 durch eine Wellenlinie gekennzeichnet) ferromagnetisch.

Man entnimmt der Figur, daß die Temperatur, bei welcher das Strontiumcarbonat (und noch in viel erhöhtem Maße das Bariumcarbonat) in Strontiumoxyd und Kohlendioxyd zerfällt, durch die Gegenwart von Eisenoxyd sehr stark herabgesetzt wird. Gleichzeitig mit dem Beginn der Kohlendioxydabgabe setzt auch ein paramagnetischer Anstieg der Suszeptibilitäten ein. Die jeweils abgegebene Kohlendioxydmenge ist innerhalb weiter Grenzen proportional dem jeweiligen Anstieg der magnetischen Suszeptibilität; es ist möglich, den größeren Teil des Kohlendioxyds auf diese Weise aus dem Bodenkörper zu entfernen, bevor schließlich diese Gesetzmäßigkeit durch das Auftreten von Ferromagnetismus, welches mit größter Schärfe den Beginn der Bildung von kristallisiertem  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  anzeigt, gestört wird. Diese Beobachtungen führen zu der auch schon in Abschnitt 2, Periode *d*) für ein reines Oxydgemisch gemachten Annahme, daß innerhalb des paramagnetischen Anstieges das Eisenoxyd in das Carbonat hineindiffundiert und dort in dem Maße, als die Diffusion vorwärtsschreitet, das Kohlendioxyd aus dem Carbonat austreibt. In einer geeigneten Versuchsanordnung ist es also z. B. bei dem  $\text{CaCO}_3$  möglich, mittels des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  den größten Teil des  $\text{CO}_2$  auszutreiben, ohne daß die Bildung eines kristallisierten  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  eintritt (81. Mittlg.)

#### 7. Reaktionstypus: A fest + B fest $\rightarrow$ A fest + B fest.

Hier wird die Wechselwirkung zweier fester Stoffe betrachtet, bei welcher im Sinn der klassischen Chemie gar nichts geschieht (daher auch die Identität der beiden Seiten der obigen Reaktionsgleichung) und die dennoch in einer Reihe aufeinanderfolgender Vorgänge bestehen kann, welche den in Abschnitt 2 beschriebenen wesensgleich sind; der Unterschied liegt nur darin, daß bei dem hier betrachteten Typus die beiden letzten Lebensperioden, nämlich die der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung und somit auch die der Ausheilung der Kristallbaufehler derselben, ausbleiben.

Ein eingehend untersuchtes Beispiel dieser Art sind die Wechselwirkungen zwischen Berylliumoxyd und Eisenoxyd (69. Mittlg.). Bemerkenswert ist bei einer solchen Mischung der Umstand, daß ein bei Zimmertemperatur hergestelltes und allmählich auf  $1000^{\circ}$

erhitztes Gemenge im Verlaufe dieser Behandlung vorübergehend solche Veränderungen der Eigenschaften zeigt, wie sie nur mit gleichzeitigen grundlegenden Umgestaltungen vorstellbar sind. Von etwa  $550^{\circ}$  an steigen die magnetischen Suszeptibilitäten zuerst langsam, später sehr rasch an; die Präparate nehmen leuchtend rote Farben an und die Substanz hat die Tendenz, kompakter zu werden. Die Röntgenogramme zeigen zwar nur geringfügige Veränderungen an, die Überprüfung ihrer Realität durch exakte Methoden wäre aber dankenswert. Es liegt demnach hier eine deutliche gegenseitige Einwirkung der beiden Metalloxyde aufeinander vor. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird man auch die optimale katalytische Wirksamkeit etwa in den Gebieten optimaler magnetischer Suszeptibilität suchen müssen. Diese Erscheinungen, wie sie ansonsten als Vorstufen einer chemischen Vereinigung bekannt sind, führen aber hier nicht zu der Bildung von Berylliumferrit; es ist in keinem Zeitpunkt und bei keiner Temperatur auch nur andeutungsweise eine Bildung von kristallisiertem Berylliumferrit festgestellt worden, eine solche Verbindung ist überhaupt nicht bekannt.

Ein System von dem hier betrachteten Typus stellt auch ein fester Katalysator dar, welcher auf einem „Träger“ ruht. Bekanntlich kann das ansonsten inerte Trägermaterial von entscheidendem Einfluß auf die spezifischen katalytischen Eigenschaften der getragenen Substanz sein. Als Erklärung hierfür genügt fraglos die Annahme spezifisch gekennzeichnete Kraftfelder an den Berührungspunkten zwischen dem Katalysator und dem Träger. Aus den vorliegenden Erfahrungen (vgl. a. Abschnitt 2) geht jedoch hervor, daß es zumindest nicht immer zugänglich ist, den Ort der katalytischen Wirksamkeit nur denjenigen Stellen zuzuschreiben, wo sich die beiden festen Stoffe berühren. Aus den meisten unserer Untersuchungen folgt vielmehr eindeutig, daß diese Art der Berührung für die katalytische Wirksamkeit recht belanglos ist und daß z. B. bei einem allmählichen Erhitzen das erste Ansteigen der katalytischen Wirksamkeit ebenso wie dasjenige der Hygroskopizität durch die Zustände bewirkt wird, welche durch eine Wanderung der Oberflächenmoleküle herbeigeführt werden. Diese Wanderung wird nicht nur auf den Kristallen der gleichartigen Komponente, sondern auch auf der Oberfläche der anderen Komponente erfolgen, so daß diese Bewegung schließlich zu einer molekularen einseitigen oder gegenseitigen Umhüllung führt. Die spezifisch wirkenden Katalysatorträger dürften demnach meist

solche Komponenten des Systems sein, welche in dieser Weise umhüllt werden oder umhüllen. Selbstverständlich sind die auf den Oberflächen der anderen Komponente in dieser Weise fein verteilten Moleküle in bezug auf alle Eigenschaften und demnach auch auf die Art der katalytischen Wirksamkeit verschieden von den Molekülen, welche sich auf der Oberfläche der gleichen Komponente befinden. So könnte auch der von G. M. SCHWAB bei den Mischkatalysatoren als synergetische katalytische Verstärkung bezeichnete Effekt unter Umständen auf diesen Erscheinungen beruhen.

8. Reaktionstypus:  $AB \text{ fest} + \text{Fremdgas} \rightarrow A \text{ fest} + B \text{ gasförmig} + \text{Fremdgas}$ . — Einfachste Typen von katalysierten Reaktionen.

Dieser Reaktionstypus stellt den gleichen Vorgang dar, wie er im Abschnitt 4 behandelt wurde, nur daß er hier nicht im Vakuum, sondern in Gegenwart eines im klassischen Sinne an der Reaktion nicht beteiligten, also „inerten“ Gases („Fremdgases“) stattfindet. Da erfahrungsgemäß die Anwesenheit eines *jeden* Fremdgases den Ablauf der obigen Zerfallsreaktion in entscheidender Weise beeinflusst, so muß das Fremdgas als Katalysator der Zerfallsreaktion bezeichnet werden.

Zur Erläuterung wählen wir die Beobachtungen, welche während der Entwässerung eines festen Hydrogels gemacht wurden, also z. B. den Vorgang  $ZrO_2 \cdot x H_2O + N_2 \rightarrow ZrO_2 + x \cdot H_2O + N_2$  (55. Mittlg.).

Es wurde ein Zirkonoxhydrat unter stets konstanten Verhältnissen ( $t = 150^\circ C$ ) entwässert, indem gleichzeitig irgend ein Fremdgas mit einer bei allen Versuchen konstanten Geschwindigkeit über den Bodenkörper geleitet wurde. In der Fig. 9 ist auf der Abszissenachse die seit dem Beginn der Entwässerung verstrichene Zeit, auf der Ordinatenachse die Anzahl Mole  $H_2O$  aufgetragen, welche der Bodenkörper auf je 1 Mol  $ZrO_2$  in dem betreffenden Zeitpunkt noch hatte. Die eine Kurve (voll ausgezogen) bezieht sich auf die Ergebnisse, welche bei dem Überleiten von trockenem Stickstoff erhalten wurden, die beiden anderen (gestrichelten)

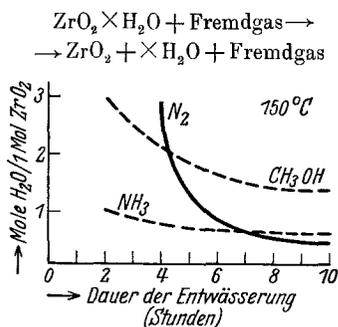


Fig. 9.

Kurven auf die während des Überleitens von Methanol bzw. Ammoniak erhaltenen Ergebnisse.

Auf Grund dieser und einer Anzahl ähnlicher Versuche ergibt sich das folgende Bild: Die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser aus dem Bodenkörper ausgetrieben wird, ist von dem gleichzeitig anwesenden Gas abhängig; man erhält für den Einfluß der Gase auf die Geschwindigkeit der Entfernung der *ersten* Wasseranteile die folgende, nach fallender Geschwindigkeit geordnete Reihung: Ammoniak und Methanol und dann in großem Abstand Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Der Einfluß der Anwesenheit eines Gases auf die Geschwindigkeit des Verdampfens oder Verflüchtigens eines Stoffes ist bereits auch in vielen anderen Fällen beobachtet worden; so z. B. ist geschmolzenes Silber in Gegenwart von Stickstoff oder Schwefelwasserstoffgas nicht nachweisbar flüchtig, hingegen merklich flüchtig bei Anwesenheit von Sauerstoff: die gleiche Erscheinung liegt bei dem pneumatolytischen Goldtransport mit Hilfe von Chlor vor; vielleicht ist auch die Erhöhung der Verflüchtigungsgeschwindigkeit, welche viele organische Substanzen in Gegenwart von Wasserdampf zeigen, hier einzuordnen.

Da solche Reaktionen, welche den Übergang eines Einkomponentensystems aus seinem kondensierten Zustand in die Dampfform darstellen, wohl sehr einfache Urreaktionen sind, welche ohne komplizierte Folge- und Nebenreaktionen verlaufen und die auch an einer definierten Flüssigkeitsoberfläche und überdies ohne störende Einflüsse der Gefäßwandungen vollzogen werden können, dürften bei diesen Reaktionstypen die Zusammenhänge zwischen Katalysator und Reaktion — im Gegensatz zu den meisten übrigen katalytischen Vorgängen — verhältnismäßig klar zutage treten.

Bei der Art der Versuche, wie sie in Fig. 9 dargestellt sind, kann keines der angewendeten Fremdgase mit dem Gel oder mit dem Wasserdampf eine chemische Verbindung in nachweisbarer Menge oder gar eine selbständige stabile Phase bilden. Trotzdem wird man sich nicht scheuen, zu behaupten, daß auch hier das Ammoniakgas oder der Methanoldampf zu dem Wasserdampf eine größere Affinität hat, als etwa Stickstoff oder Wasserstoff, und daß diese zu einer stabilen chemischen Verbindung nicht ausreichende, aber dennoch vorhandene Affinität die Wassermoleküle aus den kondensierten Phasen in die Gasphase zieht („aktiviert“, Prinzip der Saugwirkung durch chemische Affinität“)

und so deren Verdampfungsgeschwindigkeit beschleunigt. Allgemein wird man wohl behaupten dürfen, daß das Gas mit der größeren Affinität zu der verdampfenden Komponente in komplikationsfreien Fällen auch der bessere positive Katalysator des Verdampfungsvorganges sein muß. Allgemein kann man den Katalysator als einen Stoff bezeichnen, welcher die Reaktionsteilnehmer zu der Reaktion anregt, ohne sie hierin zu befriedigen („Prinzip der raffinierten Frau“), denn ohne Anregung keine katalytische oder auch sonstige Wirkung; und mit Befriedigung auch wieder kein Katalysator, sondern bereits Reaktionsteilnehmer. Der Katalysator muß an dem Zustandekommen einer Reaktion interessiert sein, indem er sich gerne mit einer der entstehenden Komponenten vereinigen möchte und daher an dem Verlauf der Reaktion mitarbeitet, dann aber, sobald diese bewerkstelligt ist, leer ausgeht („Prinzip des betrogenen Betrügers“). Nach den Versuchen von SCHWAB und Mitarbeitern<sup>10</sup> katalysiert BeO den Zerfall des Stickoxyduls fast gar nicht, wohingegen MgO eine deutliche katalytische Wirkung zeigt, wohl weil es bereits an dem bei dem Zerfall entstehenden Sauerstoff ein Interesse hat, etwa in der Absicht, ein MgO<sub>2</sub> zu bilden, zu dessen tatsächlicher Bildung aber die Affinität nicht ausreicht. Größer ist diese Affinität bei CaO, das auch tatsächlich in bezug auf den N<sub>2</sub>O-Zerfall ein besserer Katalysator als MgO ist. Noch einen Schritt weiter geht in dieser Beziehung das SrO. Geht man nun zum BaO über, so wird die Affinität zu Sauerstoff so groß, daß sich tatsächlich BaO<sub>2</sub> bildet; BaO ist somit kein Katalysator mehr, sondern ein Reaktionsteilnehmer; die Steigerung der katalytischen Wirksamkeit ist überschossen („Tropf!“, „Prinzip des Hasardspieles Einundzwanzig“, bei welchen es um so günstiger ist, je näher man an 21 herankommt und wo man aber völlig verloren hat, wenn man nur mit einer einzigen Einheit darüber hinaus kommt). Am günstigsten scheint der Katalysator dann zu sein, wenn die Gesamtheit seines Zustandes bezüglich ihrer Affinität eben noch nicht zu einer Reaktion mit dem Substrat ausreicht, hingegen alle Aktivierungen, wie sie auf alle Fälle in den Kanten- und Eckmolekülen vorliegen, bereits hohe positive Affinitätswerte aufweisen. Natürlich sind für die Güte des Katalysators auch noch andere Umstände maßgebend, so z. B. seine Fähigkeit, eine ausreichende Menge der zu katalysierenden Ausgangsstoffe an seiner

<sup>10</sup> G. M. SCHWAB, R. STAEGGER u. H. H. v. BAUMBACH, Z. physik. Chem. (B) 21 (1933) 65.

Oberfläche festzuhalten, sie in einer bestimmten Weise gegenseitig zu orientieren usw.

Zumindest für die Reaktionen, deren Verlauf unter irgend einer Bedingung realisiert werden kann, ist es möglich, aus den zugehörigen thermochemischen und thermischen Daten auch die Größe der negativen Affinität für solche äußere Verhältnisse zu berechnen, unter denen die Reaktion nicht mehr freiwillig verläuft. So ist es also prinzipiell denkbar, zu bestimmen, wie groß in einem bestimmten Fall die Affinität ist, welche dem Katalysator noch fehlt, um mit irgend einem Bestandteil des zu katalysierenden Substrates eine chemische Vereinigung oder Umsetzung einzugehen. So könnte man in günstig liegenden Fällen die Beziehung zwischen dieser fehlenden Affinität und den die katalytische Wirksamkeit kennzeichnenden Größen (z. B. die Aktivierungswärme) prüfen. Diese einfache Fragestellung wird dadurch sehr kompliziert, daß man hier zum Vergleich die Affinitätswerte der eigentlich katalysierenden aktiven Zentren heranziehen müßte, was schon im Hinblick auf unsere nahezu völlige Unkenntnis der Oberflächen(und analog Kanten-)spannung der festen Körper nicht möglich ist. Immerhin mag die folgende Gegenüberstellung der vorhin genannten katalytischen Ergebnisse von SCHWAB mit einigen thermochemischen und thermodynamischen Daten lehrreich sein:

	$q_s$	$\Delta q_s$	$Q$	$\Delta Q$	$F$	$\Delta F$
BeO	50	.	.	.	.	.
	.	13	.	.	.	.
MgO	370	.	.	.	.	.
	.	2'2	.	.	.	.
CaO	34'8	.	5'430	.	(3'904)	.
	.	<b>2'8</b>	.	7'64	.	<b>4'44</b>
SrO	32'0	.	13'07	.	(9'34)	.
	.	.	.	5'29	.	3'9
BaO = Reaktionspartner unter Bildung von BaO <sub>2</sub>			18'36	.	13'2	.

Die obigen Zahlen sind Energiegrößen, ausgedrückt in Keal. Es bedeutet  $q_s$  = scheinbare Aktivierungswärme des Stickoxydul-

zerfalles, wenn der in der ersten Kolonne genannte Stoff anwesend ist; ferner ist  $Q$  = Bildungswärme des Peroxyds, definiert durch die Gleichung  $\text{MeO fest} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ gasförmig} \rightarrow \text{MeO}_2 \text{ fest} + Q_{\text{konl}}$ ; es bedeutet ferner  $F$  = die freie Energie des gleichen Vorganges, wobei die geklammerten Zahlen geschätzte Werte darstellen. Die Werte  $\Delta X$  geben die Veränderung der Werte für  $X$  bei zwei aufeinanderfolgenden Gliedern der Reihe an. Man sieht, daß die größere Beschleunigung, die das SrO gegenüber dem CaO als Katalysator des Stickoxydulzerfalles hat, einem Abfall von 2'8 in den Aktivierungswärmen entspricht und daß größenordnungsmäßig gleich, nämlich 4'4, die Affinität ist, welche SrO gegenüber Sauerstoff mehr hat als das CaO.

### 9. Der Weichenstellereffekt.

Die im vorigen Abschnitt vorgenommene, die Verdampfungs- und Sublimationsvorgänge innerhalb von Einkomponentensystemen betreffende Darlegung gilt für den *gesamten* Verlauf des Vorganges in unveränderter Weise. Anders ist es bei den Zweikomponentensystemen, bei welchen die flüchtige Komponente aus dem Bodenkörper in die Gasphase dissoziiert und die feste Komponente im ungebundenen Zustand im Bodenkörper zurückläßt. Der entwässerte Bodenkörper entsteht zunächst amorph (wie in dem in Fig. 9 herangezogenen Beispiel) oder ist jedenfalls von seinem stabilen Endzustand im Zeitpunkt der eben erfolgten Wasserabspaltung noch recht weit entfernt. Der stabile Endzustand, in welchen die Entwässerungsprodukte übergehen, ist das wasserfreie, kristallisierte Metalloxyd. Je langsamer dieser Kristallisationsprozeß vor sich geht, desto längere Zeit wird der Bodenkörper die Fähigkeit behalten, das Wasser fester zu binden. Der Übergang aus dem instabilen, amorphen in den stabilen, kristallisierten Zustand wird verlangsamt, wenn der Bodenkörper mit Gasen in Berührung steht, welche von den instabilen Formen des Bodenkörpers sorbiert werden. Das ist eine Übertragung des W. BILTZschen „Prinzips der Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzreaktionen“ auf die Adsorptionsvorgänge (vgl. 50. Mittlg.). Dieselben Gase, welche durch eine relativ höhere Affinität zu Wasserdampf ausgezeichnet sind — das ist in dem in Fig. 9 besprochenen Beispiel Ammoniak und Methanol —, sind hier auch diejenigen, welche im Gegensatz zu Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff von den amorphen Metalloxyden gut sorbiert werden. Ammoniak und in noch höherem Maße Methanol stabilisieren

die dem amorphen Zustand nahestehenden Zustände und ermöglichen dadurch dem Bodenkörper, das Wasser fester und somit auch längere Zeit zu halten. Während also die Anwesenheit dieser beiden Gase die Verdampfungsgeschwindigkeit der *ersten* Wasseranteile (welche in einer lockeren und dem freien ungebundenen Wasser ähnlichen Form vorliegen) vergleichsweise *erhöht*, wird durch sie als Folge einer Alterungsverzögerung die Verdampfungsgeschwindigkeit der *letzten* Wasseranteile (deren festere Bindung durch den Bodenkörper mit wenig geordnetem Kristallgitter bedingt ist) relativ verlangsamt.

Mit diesen Erscheinungen stehen in engem, kausalem Zusammenhang Beobachtungen, für welche die folgenden Beispiele genannt werden mögen:

Die katalytische Wirksamkeit eines in Methanoldampfstrom durch thermische Zersetzung von basischem Zinkcarbonat hergestellten Zinkoxyds ist gegenüber dem Methanolzerfall erheblich größer als die eines in gleicher Weise, jedoch an der Luft hergestellten Zinkoxyds (61. Mittlg.). Auch die Richtung des Zerfalls wird von den bei der Entstehung des Katalysators anwesenden Gasen in entscheidender Weise beeinflusst, wie dies insbesondere bei dem aus Kupfercarbonat gewonnenen Kupferoxyd gezeigt wurde (74. Mittlg.). Allgemein kann man sagen, daß dasjenige Substrat (Gas), welches bei der Entstehung des Katalysators anwesend ist, auch seine katalytische Wirksamkeit gegenüber dem gleichen Substrat begünstigt. Da also das anwesende Gas den Katalysator für eine bestimmte Reaktionsart und Reaktionsrichtung geeignet macht und so gewissermaßen die „Weiche auf einen bestimmten Reaktionsablauf einstellt“, wollen wir diese Erscheinung als „Weichenstellereffekt“ bezeichnen.

Seine derzeit zweckmäßigste Deutung ergibt sich aus dem zu Beginn dieses Abschnittes Gesagten: Die Reaktionen innerhalb der festen Phase (Bildung und Zerfall chemischer Verbindungen, Alterungen, Sinterungen u. ä.) verlaufen in Gegenwart von Methanoldampf (allgemein in Gegenwart sorbierender Gase) langsamer als in Gegenwart inerte Gase oder im Vakuum (vgl. a. Abschnitt 10). Dies beruht darauf, daß die Sorption des Methanols bzw. dessen Zersetzungsprodukte seitens der aktiven Zwischenformen die Lebensdauer der aktiven Zustände erhöht. Es ist auch recht wohl denkbar, daß ein solches sorbierbares Gas innerhalb der Reihe der Alterungszustände einen bestimmten, ihm besonders angepaßten Zustand für die Verlängerung der Lebensdauer

bevorzugt und damit die Selektivität des Katalysators gegenüber einer bestimmten Reaktionsrichtung steigert.

10. Reaktionstypus: A fest + B fest + Fremd-  
gas  $\rightarrow$  AB fest + Fremdgas.

Auf Grund der Ergebnisse der beiden vorangehenden Abschnitte ist zu erwarten, daß die Anwesenheit eines Fremd-gases auch auf den Verlauf von Reaktionen von dem in Abschnitt 2

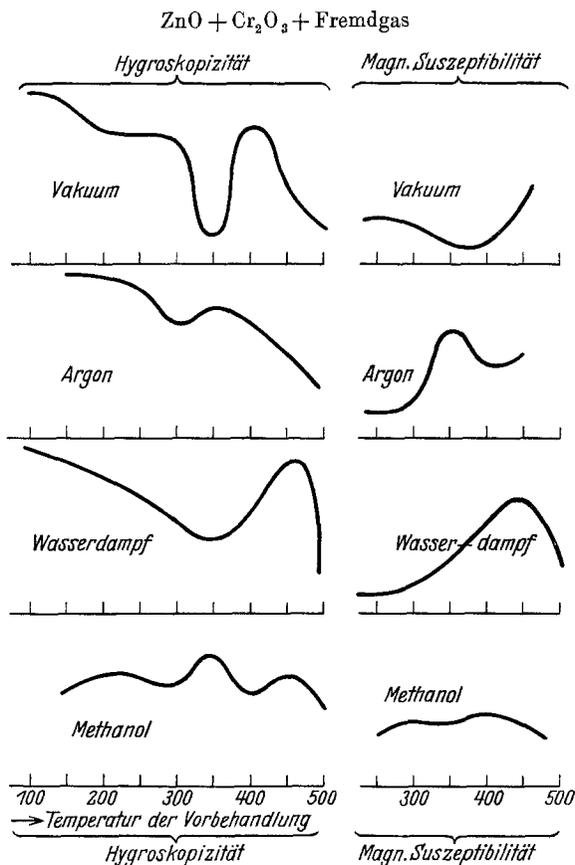


Fig. 10.

besprochenen Typus von entscheidendem Einfluß sein kann. Dies ist auch tatsächlich schon sehr bald experimentell nachgewiesen worden (50. Mittlg., Fig. 2).

In der Fig. 10 sind analoge Versuche (92. Mittlg.) und eine ähnliche Darstellung derselben gegeben, wie dies bei der Fig. 2 der Fall war. Verschiedene Anteile eines stöchiometrischen Gemisches

von Zinkoxyd und Chromoxyd wurden auf verschiedenen hohe Temperaturen (Abszissenachse) erhitzt. Bei den einzelnen Versuchsreihen erfolgte die Erhitzung in Gegenwart verschiedener Gase. Das oberste Feld bezieht sich auf die im Vakuum ausgeführten Versuche, das Feld darunter auf die in Argon, das Feld darunter auf die in Wasserdampf und das unterste Feld auf die in Methanoldampf ausgeführten Vorerhitzungen. Die Ordinatenlänge im linken Teil der Figur ist proportional der Hygroskopizität, der rechte Teil proportional der magnetischen Suszeptibilität geteilt; beide Eigenschaften wurden nach der Temperaturvorbehandlung bei Zimmertemperatur beobachtet.

Aus diesen und ähnlichen Versuchsergebnissen ersieht man, daß die Anwesenheit verschiedener inerte Gase (Fremdgase) auf das Wesen und die Kinetik der während der Vereinigung zweier fester Stoffe auftretenden Zwischenzustände von einschneidender Bedeutung ist. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei dieser Art von Reaktionen die ersten Vorgänge [Abschnitt 2, Perioden *a*) *b*) und *c*)] ausschließlich Oberflächenvorgänge sind und daß auch bei dem Molekültransport der späteren Vorgänge die inneren Oberflächen eine wichtige Rolle spielen können. Da ein anwesendes Fremdgas durch Adsorption an den Oberflächen, welche an den frisch entstandenen Flächen besonders groß sein wird, den spezifischen Charakter der Oberfläche verändert, so ist auch der Einfluß der Gasadsorption auf das Werden und Vergehen der Zwischenzustände gegeben. Zur Beurteilung des Einflusses von Fremdgasen auf den Verlauf der Vereinigung muß stets der im Vakuum sich abspielende Vereinigungsvorgang zum Vergleich herangezogen werden, denn hier liegt tatsächlich der von einem Fremdstoff unbeeinflusste Ablauf vor. Alle Fremdgase wirken in dem Sinne, daß die in einer Ausbildung von Oberflächenüberzügen bestehenden Vorgänge der Aktivierung und dementsprechend auch ihrer Desaktivierung ihrer Intensität nach vermindert werden. Die als starke Sorptiva bekannten Gase (z. B.  $\text{NH}_3$ ) führen wohl infolge der durch eine Sorption veranlaßten Stabilisierung des jeweiligen Zustandes eine Verlangsamung der auf Oberflächenvorgängen beruhenden Zwischenvorgänge herbei. Den entgegengesetzten Effekt zeigt das Argon, was vielleicht als positive Katalyse durch Energieübertragung gedeutet werden kann. Da das Fremdgas die Vorgänge in der festen Phase lenkt und ihrer Geschwindigkeit nach verändert, so muß es als Katalysator bezeichnet werden. Von besonderem Interesse sind nun

die Fälle, wo auch gleichzeitig der feste Bodenkörper katalysierend auf gewisse Vorgänge in der Gasphase wirkt. Über die Beziehungen zwischen dem katalysierenden und katalysierbaren Verhalten eines aus zwei Komponenten bestehenden Bodenkörpers läßt sich als Orientierungsregel Folgendes aussagen: Je größer innerhalb ein und desselben Systems die katalytische Wirksamkeit des festen Körpers (Mischkatalysators) ist, desto mehr wird der Reaktionsablauf innerhalb des Mischkatalysators verzögert (vgl. a. Abschnitt 9 „Weichenstellereffekt“).

11. Reaktionstypus: AB fest + Fremdstoff (fest)  $\rightarrow$  A fest + B gasförmig + Fremdstoff (fest).

Als Beispiel für diesen Reaktionstypus möge der Vorgang  $\text{CaCO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{MgO}$  dienen und an Hand der Fig. 11 erläutert werden. Es wurde sehr reiner, in definierter Weise zerkleinerter Calcit im Vakuum auf verschiedenen hohe Temperaturen erhitzt und bei jeder Temperatur die Zerfallgeschwindigkeit bestimmt. Nach den bis jetzt unveröffentlichten Versuchen von A. ZÖRNER ließen sich die etwa unterhalb  $725^\circ$  ausgeführten Versuche durch eine

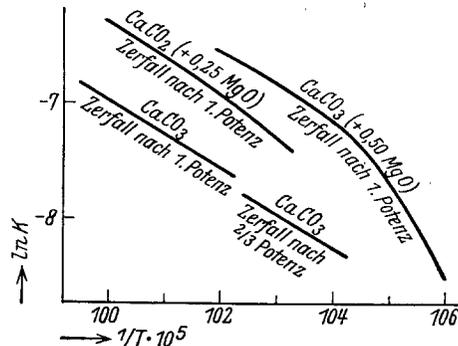
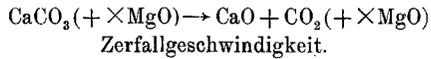


Fig. 11.

Funktion  $c = kn^{2/3}$ , die oberhalb dieser Temperatur ausgeführten Versuche durch eine Funktion  $c = kn$  wiedergeben (vgl. Abschnitt 4, letzter Absatz). Trägt man die reziproken Werte der Versuchstemperatur (absol.) auf der Abszissenachse, die jeweils zugehörigen Werte  $\ln k$  auf der Ordinatenachse auf, so kommen die so abgebildeten Punkte auf eine Gerade zu liegen, so daß also die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Zerfallgeschwindigkeit durch die ARRHENIUSsche Gleichung möglich ist; auf dieser Grundlage ergibt sich in unserem Fall die Aktivierungswärme des reinen Zerfallvorganges mit  $q = 55.800$  cal. Es wurden ferner die gleichen Versuche mit dem gleichen Calcit durchgeführt, dem bestimmte Mengen Magnesiumoxyd (z. B. 0.5 Mole MgO pro 1 Mol  $\text{CaCO}_3$ ) ohne Verreibung gut zuge-

mischt wurden. Alle unter Zumischung eines inerten Stoffes beobachteten Zerfallvorgänge lassen sich sonderbarerweise in dem ganzen Temperaturbereich durch die Funktion  $c = kn$  darstellen. Diese im Diagramm der Fig. 11 dargestellten Versuchsergebnisse kommen nicht mehr auf eine Gerade, sondern auf eine konvex gekrümmte Kurve zu liegen, welche allenfalls bei den höheren Temperaturen (also im *linken* Teil des Diagrammes) in eine Gerade übergeht. Dieses Verhalten ist kaum verwunderlich, da doch die Wechselwirkungen zwischen zwei festen Stoffen, auch wenn sie im klassischen Sinne nicht miteinander reagieren, sehr verschiedener Art sein können. So darf angenommen werden, daß eine molekulare Umhüllung den umhüllten Stoff eher stabilisiert, hingegen eine in sein Inneres erfolgende Diffusion eines Fremdbestandteiles ihn aktiviert (vgl. Abschnitt 2, Fig. 3). So zeigt der Zerfall des Calcits mit einer Zumischung von 0,5 MgO eine Aktivierungswärme an, welche bei niederen Temperaturen größer, bei höheren Temperaturen jedoch geringer ist, als bei dem Zerfall des reinen Calcits beobachtet wurde.

Auch in diesem Falle muß der zugesetzte Fremdbestandteil (z. B. hier das Magnesiumoxyd) als positiver oder negativer Katalysator des Zerfallvorganges bezeichnet werden. Die im zweiten Teil des Abschnittes 8 dargelegten Anschauungen sind durch eine Erweiterung des derzeit vorliegenden experimentellen Materials auch bei dem vorliegenden Reaktionstypus einer experimentellen Prüfung zugänglich. Das Magnesiumoxyd hat eine bestimmte Affinität zu dem Kohlendioxyd, vermöge welcher es hilft, aus dem Calciumcarbonat das Kohlendioxyd herauszuziehen, ohne daß aber diese Affinität unter den gegebenen Verhältnissen ausreicht, das frei gewordene Kohlendioxyd an das Magnesiumoxyd zu binden.

---

Alle in der vorliegenden Mitteilung enthaltenen Darlegungen waren von dem Gedanken geleitet, eine Übersicht, Ordnung und Systematik der Zwischenzustände zu geben, welche bei den verschiedenen Reaktionstypen, bei denen eine Umwandlung fester Stoffe erfolgt, auftreten können. Es zeigt sich jedoch deutlich, daß diese der präparativen anorganischen Chemie angehörende Fragestellung auch direkte Brücken zu den Problemen der Statik (36. und 45. Mittlg.) und Kinetik dieser Reaktionen sowie allgemein zu den Problemen der heterogenen Katalyse schlägt.

## Verzeichnis der in dem vorliegenden Bericht zitierten Mitteilungen der Abhandlungsreihe „Aktive Oxyde“.

- \* 36. Mittlg.: G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 177.
- \* 45. „ G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. **37** (1931) 631.
- \* 50. „ G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932) 442. — Naturwiss. **20** (1932) 639.
51. „ G. F. HÜTTIG u. B. KLAPHOLZ, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 225.
52. „ G. F. HÜTTIG u. TH. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 233.
53. „ G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 1.
54. „ G. F. HÜTTIG, A. MELLER u. E. LEHMANN, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 1.
55. „ G. F. HÜTTIG u. K. STRIAL, Z. anorg. allg. Chem. **209** (1932) 249.
56. „ G. F. HÜTTIG u. A. MELLER, Chim. et Ind. Sonderheft des 12. Congrès de la Société de Chimie à Prague 1932.
57. „ G. F. HÜTTIG u. E. LEHMANN, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 420.
58. „ G. F. HÜTTIG u. J. BRÜLL, Ber. deutsch. chem. Ges. **65** (1932) 1795.
- \* 59. „ H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933) 26.
60. „ G. F. HÜTTIG u. E. HERRMANN, Kolloid-Z. **67** (1933) 151.
61. „ O. KOSTELITZ u. G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. **39** (1933) 362.
62. „ G. F. HÜTTIG u. K. STRIAL, Z. Elektrochem. **39** (1933) 368.
63. „ G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 368.
- \* 64. „ H. KITTEL, G. F. HÜTTIG u. Z. HERRMANN, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 209.
65. „ A. MELLER u. G. F. HÜTTIG, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 382.
66. „ G. F. HÜTTIG, Kolloid-Beih. **39** (1934) 277.
67. „ G. F. HÜTTIG u. F. KÖLBLE, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 289.
68. „ G. F. HÜTTIG u. H. SCHMEISER, Kolloid-Z. **65** (1933) 77.
- \* 69. „ G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 833.
70. „ A. ZÖRNER u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1933) 145.
71. „ Sr. ŠKRAMOVSKÝ, R. FORSTER u. G. F. HÜTTIG, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 1.
- \* 72. „ E. ROSENKRANZ, B. STEINER, H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 22.
- \* 73. „ H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 193.
- \* 74. „ O. KOSTELITZ u. G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **67** (1934) 265.
- \* 75. „ G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 306.
76. „ G. F. HÜTTIG u. W. NESTLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **67** (1934) 1378.
77. „ B. STEINER u. G. F. HÜTTIG, Kolloid-Z. **68** (1934) 253.
- \* 78. „ H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934) 256.
79. „ G. F. HÜTTIG u. O. STEFFEL, Kolloid-Z. **68** (1934) 178.
- \* 80. „ G. F. HÜTTIG, H. NOVÁK-SCHREIBER u. H. KITTEL, Z. physik. Chem. (A) **171** (1934) 83.
- \* 81. „ G. F. HÜTTIG, J. FUNKE u. H. KITTEL, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2470.
- \* 82. „ H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934) 119.
- \* 83. „ O. KOSTELITZ, Kolloid-Beih. **41** (1934) 58.
- \* 84. „ H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 1.
- \* 85. „ TH. MEYER, G. F. HÜTTIG, O. HNEVROVSKY u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **41** (1935) 429.

86. Mittlg.: G. F. HÜTTIG, Uspechi chemii, Moskau 4 (1935) 395.
- \* 87. " G. F. HÜTTIG, G. SIEBER u. H. KITTEL, Acta physicochimica URSS 2 (1935) 129.
88. " G. F. HÜTTIG, Priroda, Leningrad 5 (1935) 9.
- \* 89. " G. F. HÜTTIG, H. E. TSCHAKERT u. H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 241.
- \* 90. " J. HAMPEL, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 297.
- \* 91. " G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. 41 (1935) 527.
- \* 92. " G. F. HÜTTIG, TH. MEYER, H. KITTEL u. S. CASSIRER, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935) 225.
- \* 93. " G. F. HÜTTIG, E. STROTZER, O. HNEVKOVSKY u. H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 97.
- \* 94. " J. HAMPEL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 185.
- \* 95. " G. F. HÜTTIG, S. CASSIRER und E. STROTZER, Z. Elektrochem. 42 (1936) 215.
- \* 96. " G. F. HÜTTIG, M. EHRENBURG, H. KITTEL, Z. anorg. allg. Chem. Derzeit im Druck.
97. " E. ROSENKRANZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 126.
- \* 98. " J. HAMPEL, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) 132.
- \* 99. " G. F. HÜTTIG, E. ZEIDLER, O. HNEVKOVSKY u. E. STROTZER, Kolloid-Z. 75 (1936) 170.
- \* 100. " G. F. HÜTTIG u. K. NEUMANN, Z. anorg. allg. Chem. Derzeit im Druck.
- \* 101. " G. F. HÜTTIG, Z. angew. Ch. Derzeit im Druck.
- \* 102. " G. F. HÜTTIG, Priroda, Leningrad. Derzeit im Druck.