

# Die Anwendung der Phasenregel auf Kristallsysteme

Von

D. BALAREW

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. 6. 1937. Eingesandt zur Sitzung am 14. 10. 1937)

Beim Ableiten der Phasenregel nimmt man seit GIBBS bis heute an, daß jede feste Phase analog einem Gase und einer Flüssigkeit in eine andere Gas-, Flüssig- und Fest-Phase durch Abtrennen oder Anlagern von Atomkomplexen von der Größenordnung der Gas- und Flüssigkeitsmoleküle übergeht, und daß eine gegebene Phase unabhängig von der Art und Weise und von der Zeit ihrer Herstellung unter bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck analog den Gasen und Flüssigkeiten ein streng bestimmtes, für sie im heterogenen Gleichgewicht charakteristisches Verhalten besitzt. Durch eine Reihe eigener Untersuchungen konnte ich nun experimentell beweisen:

1. daß der Kristall nicht durch Anlagern von Molekülen wächst, bzw. sich durch Abtrennen von Molekülen auflöst unter Bildung eines ideal gebauten Kristalles, sondern sich Blöckchen nach Blöckchen anlagert oder löst. Diese Blöckchen in Makrokristallsystemen sind unter Bildung von Verwachsungskonglomeraten miteinander verwachsen, in welchen wir, wenn auch bedingt, Elementarkriställchen, feste Bindungen, und im weiteren Sinne des Wortes Adsorptionsschichten, voneinander abgegrenzt, unterscheiden können<sup>1</sup>.

2. daß der Verwachsungskonglomeratenbau der Realkristallsysteme nicht im Zusammenhang mit Fehlern im Kristallgitter steht, sondern dadurch bedingt ist, daß das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung ganz allgemein bei dem dispersen Bau des Kristalles vorliegt, indem das System freie Elementarkriställchen-Umgebung unter bestimmten Bedingungen in Bezug zu dem System Verwachsungskonglomerat-Umgebung metastabil ist<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> D. BALAREW, Z. Kristallogr. A **89** (1934) 268; **93** (1936) 173; Z. analyt. Ch. **96** (1934) 81.

<sup>2</sup> D. BALAREW, Drei Warschauer Vorträge. Jahrbuch der Universität Sofia Physik.-Mathem. Fak. **32** (1936) II, 113; Österr. chem. Zeit. **40** (1937) in Druck.

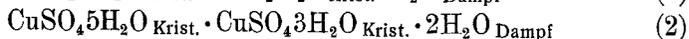
3. daß bestimmte Veränderungen an der Oberfläche der Realkristallsysteme sich tief in das Innere des Letzteren übertragen können<sup>3</sup>, und daß sogar makroskopische Kristallgebilde sich als selbständiges Ganzes verhalten können<sup>4</sup>.

4. daß jedes Realkristallsystem mit bestimmter Dispersität seiner Elementarkriställchen, mit bestimmter Orientierung der Letzteren in dem Verwachsungskonglomerat, mit bestimmter Zusammensetzung der Adsorptionsschichten usw. im allgemeinen sein eigenes Verhalten besitzt, verschieden von dem Verhalten eines anderen Realkristallsystemes mit einer anderen Dispersität, Orientierung, Struktur usw.<sup>5</sup>

5. daß die frischformierten Realkristallsysteme metastabil sind und aus kleineren ( $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  cm Kantenlänge) zueinander unorientierten Elementarkriställchen bestehen. Beim Altern vermindert sich die freie Energie des Systems, indem dabei Vergrößerung bis zu  $10^{-4}$  sogar  $10^{-3}$  cm Kantenlänge und eine bessere Orientierung der Elementarkriställchen stattfindet<sup>6</sup>. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch unter gegebenen Bedingungen verhältnismäßig beständige Kristallfehler in den ideal gebauten Elementarkriställchen der frisch dargestellten Kristallsysteme vorhanden sind, die die Metastabilität des Systems ihrerseits entsprechend erhöhen werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen und Behauptungen müßte man in einem heterogenen System, in welchem eine oder mehrere feste Phasen teilnehmen, folgendes erwarten:

1. Die Kurve  $pt$  im System z. B.



wird im allgemeinen bei Ent- und Wiederbewässerung verschieden sein. Falls man von einem alten, mit seiner äußeren und inneren Umgebung im Gleichgewicht befindlichen Kristall z. B.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ausgeht, müßte bei der Entwässerung außer der inneren und äußeren Arbeit noch die Arbeit zur Überwindung der Stabilität der einzelnen Elementarkriställchen, sowie auch der Stabilität

<sup>3</sup> D. BALAREW, Kolloid-Z. 52 (1930) 222; 61 (1932) 344; 66 (1934) 317; 72 (1935) 95; Z. physik. Chem. B 30 (1935) 152.

<sup>4</sup> D. BALAREW, Mh. Chem. 70 (1937) 318, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 318.

<sup>5</sup> D. BALAREW, Kolloid-Z. 68 (1934) 266.

<sup>6</sup> D. BALAREW u. N. KARABASCHEW, Kolloid-Z. 68 (1934) 261; Z. analyt. Ch. 102 (1935) 241.

des Verwachsungskonglomerates selbst, also eine größere Arbeit geleistet werden. Die Wasserdampfspannung bei der Entwässerung der alten  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle muß also niedriger als die demselben Prozeß entsprechende liegen, falls der Entwässerungsprozeß bei derselben Temperatur nicht Blöckchen nach Blöckchen, sondern statistisch genommen, durch regelmäßige, vollkommen reversible Abtrennung von Wassermolekülen aus einem ideal gebauten Kristall, vor sich gehen würde. Falls wir von einem alten  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ausgehen und denselben hydratisieren, müßte nach den gleichen Erwägungen die Kurve der Hydratisierung über der  $pt$  Kurve verlaufen, nach welcher der Prozeß verlaufen würde, wenn man von heutigen klassischen Annahmen ausgeht.

Und tatsächlich bestätigen die in der Tabelle 1 als Beispiele angegebenen (1, 2, 3, 4) Ergebnisse meiner Messungen der Wasserdampfspannungen in den Systemen (1) und (2) diese Schlußfolgerung meiner Theorie über die Stabilität der alten Kristallsysteme<sup>5</sup>.

Tabelle 1.

System		$t$ i. °	Wasserd. Sp. in mm	$t$ i. °	Wasserd. Sp. in mm
1.	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alt $\rightarrow$ $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ frisch + $\text{H}_2\text{O}$ (v. unten)	22°5	2 2'1	24°7	3'7
2.	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ frisch $\leftarrow$ $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alt + $\text{H}_2\text{O}$ (v. oben)	22°5	4'1 4'1	24°7	5'7 5'8
3.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ alt $\rightarrow$ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ frisch + $2\text{H}_2\text{O}$ (v. unten)	22°5	5'1 5'1	24°7	5'8 5'6
4.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ frisch $\leftarrow$ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alt + $2\text{H}_2\text{O}$ (v. oben)	22°5	5'9	24°7	8'5
5.	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ frisch $\rightarrow$ $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ frisch + $\text{H}_2\text{O}$ (v. unten) (v. oben)	22°5	3 } 3 }	22°5	3'3 } 3'4 }
6.	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alt, zerr. $\rightarrow$ $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ frisch + $\text{H}_2\text{O}$ (v. unten) (v. oben)	22°5	3'3 3'4 } 3'9 }	24°7	3'8 3'7 } 5'4 5'5 }
7.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ alt, zerr. $\rightarrow$ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ frisch + $2\text{H}_2\text{O}$ (v. unten) (v. oben)	22°5	5'8 5'6 } 5'8 }	24°7	6'6 } 7'3 7'4 }
8.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ alt, zerr. $\rightarrow$ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ frisch + $2\text{H}_2\text{O}$ (v. unten) (v. oben)	22°5	3'4 } 3'7 }	24°7	3'6 3'5 } 4'4 4'2 }
9.	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alt + $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ frisch + $\text{H}_2\text{O}$ (v. unten) (v. oben)	27°8	4'7 } 8 }		
10.	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaCl}$ (v. unten) (v. oben)	27°8	4'9 } 6'9 }		

2. Wenn sich die Oberflächenveränderungen von Kristall zu Kristall, wie man heute allgemein annimmt, nur bis zu einigen Atomschichten weit von den Berührungsstellen beider Kristallarten meßbar übertragen würden, und wir zu einem schnell zerfallenden Karbonat z. B.



einen fremden pulverförmigen Stoff beimischen, so könnte das Beimischen des zweiten pulverförmigen Stoffes auf keinen Fall eine meßbare Veränderung im Gang der *pt*-Kurve des Systemes (3) hervorrufen, da die veränderten Gebiete der Teilchen der beiden pulverförmigen Kristallsysteme in Bezug auf die übriggebliebene Masse der teilnehmenden Teilchen, auch beim besten Vermischen von der Ordnung der Atomdimensionen bleiben werden. Die Versuche zeigen aber, daß Stoffe, die mit  $\text{CaCO}_3$  chemisch nicht reagieren können, den Gang der Gasdruckkurve des Systemes (3) bedeutend verändern.

Es müssen dabei die hervorgerufenen Veränderungen im allgemeinen von der Anzahl der Berührungsstellen der Teilchen z. T. von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaMoO}_4$  abhängen.

Und tatsächlich bestätigen meine Versuche eine solche Abhängigkeit<sup>7</sup>, wie aus den in Tabelle 2 angegebenen Beispielen ersichtlich ist.

Tabelle 2.

System	Zersetzungstemperaturerniedrigung in °
$\text{CaCO}_3 + 7\% \text{CaFe}_2\text{O}_4$	— 40
$\text{CaCO}_3 + 5\% \text{CaFe}_2\text{O}_4$	— 30
$\text{CaCO}_3 + 2\% \text{CaFe}_2\text{O}_4$	— 8
$\text{CaCO}_3 + 5\% \text{CaMoO}_4$	— 32
$\text{CaCO}_3 + 1\cdot5\% \text{CaMoO}_4$	— 22
$\text{CaCO}_3 + 0\cdot5\% \text{CaMoO}_4$	— 11
$\text{CaCO}_3 + 50\% \text{CaWO}_4$	0
$\text{CaCO}_3 + 5\% \text{CaWO}_4$	0
$\text{CaCO}_3 + 0\cdot5\% \text{CaWO}_4$	0

Wie man weiterhin aus den Ergebnissen der Tabelle 2 ersehen kann, verändert das  $\text{CaMoO}_4$  stark die Zersetzung-

<sup>7</sup> D. BALAREW, Kolloid. Z. 52 (1930) 222; 72 (1935) 65.

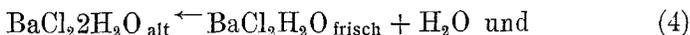
temperatur des  $\text{CaCO}_3$ , während das  $\text{CaWO}_4$ , das mit Calciummolybdat isomorph ist, dies nicht tut.

Die Deutung der soeben beschriebenen Erscheinungen als Beweise einer bedeutenden Übertragung bleibt ein und dieselbe sowohl für den Fall, daß die nach der Erhitzungskurvenmethode bestimmten Zersetzungstemperaturen des Systems (3) irgendeinem Gleichgewichtszustand genau entspricht, als auch für den Fall, daß sie keinem solchen entspricht.

Man beobachtet auch eine Veränderung in dem Gang der Kurve  $pt$ , wenn man zu dem System (1) pulverförmiges  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  oder  $\text{PbCl}_2$  beimischt (siehe Tabelle 1, Messungen 9 und 10; die Messungen sind unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt).<sup>8</sup>

3. Da das aus einer wäßrigen Lösung frisch dargestellte  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und das bei der Entwässerung dargestellte  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Verwachsungskonglomerate weniger stabile Systeme als die alten Präparate der gleichen Hydrate sind, so müßte nach dem im Punkt 1 Gesagten der Unterschied zwischen der Wasserdampfspannung bei Ent- und Wiederhydratisierung für das System (1), in welchem zwei solche frisch dargestellte Hydrate teilnehmen, nur wegen ihrer kleinen Stabilität kleiner sein als der Unterschied in einem System, an welchen alte und frische Kristalle teilnehmen.

Bei der Annahme, daß die Systeme



vollkommen reversibel ent- und wiederhydratisiert werden könnten, muß thermodynamisch die Wasserdampfspannung des ersteren Systems bei selber Temperatur kleiner als die des zweiten sein, da nur in diesem Falle die freie Energie im gemeinsamen System (z. B. die beiden heterogenen Systeme voneinander getrennt in einem gemeinsamen geschlossenen Raum gestellt) vermindert wird, indem nämlich das zweite System (5) in das erste System (4) übergehen wird.

Und in der Tat werden diese Schlußfolgerungen aus der allgemeinen Auffassung über den Bau und das Gleichgewicht in Kristallsystemen durch die in der Tabelle 1 (Messungen 5) angegebenen Ergebnisse bestätigt<sup>5</sup>.

4. Die alten zerriebenen Kristalle müssen sich in Bezug auf den Gang der  $pt$ -Kurve nur dank ihrer Verletzung wie frisch

<sup>8</sup> D. BALAREW, Z. physik. Chem. B 30 (1935) 152.

dargestellte Kristalle verhalten (siehe Punkt 3), da dank der Übertragung (siehe Punkt 2) die durch das Zerreiben hervorgerufenen Veränderungen nicht in dem Gebiete der Atomdimensionen bleiben werden, sondern sich tief und weit in die Masse der Realkristallsysteme übertragen und entwickeln werden<sup>9</sup>.

Die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse meiner Messungen<sup>10</sup> (vgl. 6 bzw. 7) bestätigen wirklich auch diese Folgerung meiner Theorie.

Analog dem Gange der Kurven, die sich durch Auftragen der Dampfspannung gegen die Dimensionen bei den zerriebenen NaCl- und KBr-Kristallen ergeben<sup>4</sup>, muß auch die Kurve Dampfspannung bei der Entwässerung: Dimensionen bzw. die Kurve Dampfspannung bei der Wiederbewässerung: Dimensionen ein Minimum besitzen. Von diesem Standpunkte aus ist diese in Betracht kommende Frage noch nicht untersucht. Es gibt aber eigene Ergebnisse<sup>10</sup> (vergleiche 3, 4, 7, 8, Tabelle 1), die für eine solche Abhängigkeit sprechen.

5. Außerdem müßte, ausgehend von meiner Vorstellung über den Bau der Realkristallsysteme, der Prozeß des Alterns eines Realkristallsystemes im allgemeinen sehr kompliziert und langsam sein, wie das durch meine Untersuchungen über den Beginn des Grauglühens bei einer langsamen Erhitzung verschiedener kristall- und glasartiger Systeme<sup>6</sup>, wie auch durch meine Untersuchungen über die Veränderung des  $p_H$  von frisch gefälltem  $BaSO_4$  tatsächlich bestätigt wurde<sup>11</sup>.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen haben übrigens gezeigt, daß die bisherigen allgemeinen Annahmen (siehe das Ende dieser Arbeit), daß die  $pt$ -Kurven aller Gleichgewichtssysteme vom Typus



von unten und von oben bestimmt, immer zur Deckung gebracht werden können, daß diese Systeme streng monovariant sind, daß beim Gleichgewicht die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Prozesse vollkommen gleich sind, daß der Gleichgewichtszustand nicht davon abhängt, ob die im heterogenen Gleichgewicht teilnehmenden Kristallsysteme alt oder frisch dargestellt sind, ob dieselben als ganze oder zerriebene Kristalle teilnehmen, ob in

<sup>9</sup> D. BALAREW, Z. Kristallogr. A **93** (1936) 176.

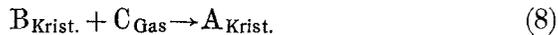
<sup>10</sup> D. BALAREW, Z. physik. Chem. A **174** (1935) 466.

<sup>11</sup> D. BALAREW, Z. analyt. Ch. **107** (1936) 85.

dem System andere fremde feste Stoffe, die keinen Anteil in dem Gleichgewicht haben, anwesend sind oder nicht, nicht richtig sind.

Die weiter unten aufgestellten Ergebnisse meiner neuen Untersuchungen stellen eine neuerliche Bestätigung meiner, am Anfang dieser Arbeit in großen Zügen dargestellten allgemeinen Auffassung dar und werfen ein neues Licht auf das Verhältnis dieser Auffassung über die Anwendbarkeit der Phasenregeln überhaupt in den Fällen, bei welchen ein oder mehrere Kristallphasen in dem heterogenen Gleichgewichtssysteme teilnehmen.

Falls die Anzahl der Berührungsstellen z. B. der Teilchen von  $\text{CaCO}_3$  und von  $\text{CaMoO}_4$  die Zersetzungstemperatur im System (3) bestimmen, falls eine solche Veränderung durch das Zumischen von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  zu den festen Phasen des Systems (1) hervorgerufen wird (siehe Seite 33 und 34), so könnte auch die Zersetzungs- und Bildungskurve der Systeme vom Typus



sowohl abhängen von der Anzahl der Berührungsstellen der beiden festen Phasen des Systems (7) und (8) — da diese festen Phasen als Kristallsysteme zueinander fremd sind — als auch von der kristallographischen Orientierung derselben Kristallphasen zueinander — da zweifellos die Art und Stufe der Grenzflächenveränderungen von Kristall zu Kristall von der gegenseitigen Lage der Kristalle beider in Betracht kommenden Phasen zueinander bestimmt wird.

Zu den Untersuchungen wurden alte Kristalle von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  benutzt, die von mir vor 15 Jahren umkristallisiert und bisher in meinem Zimmer unter Glasstöpselverschluß aufbewahrt waren, als auch die Kristalle von  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dargestellt durch Erhitzen aus Di- bzw. Pentahydrat.

Die Bestimmung der Wasserdampfspannung wurde mit dem zu diesem Zwecke einfachsten Apparate ausgeführt. Nach dem Hineingeben der Kristalle wurden die Gefäße mit denselben zuerst auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und dann evakuiert.

Als tatsächliche Gleichgewichtsspannung nimmt man diejenige, die im Laufe einer 5 bis 10-mal längeren Zeit, als zur Erreichung einer praktisch konstanten Wasserdampfspannung erforderlich ist, unverändert bleibt<sup>5</sup>.

Beim langsamen Erwärmen bis zur bestimmten Temperatur, oder nach geringem Evakuieren erwartete ich das Gleichgewicht bei Entwässerung, von unten. Durch Erhitzen über die ausgewählte Temperatur, die ich eine bestimmte Zeit beibehielt, damit die neu dargestellten Kristallteilchen teilweise altern und nachdem das System bis zur ausgewählten Temperatur erkaltet war, bestimmte ich die Wasserdampfspannung des Systems bei Hydratisierung, von oben.

Zur Gewinnung von Systemen mit einer verschiedenen Zahl von Berührungsstellen wurde nach zwei Methoden vorgegangen:

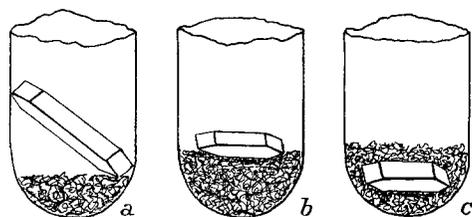


Fig. 1.

Zwei größere alte Kristalle von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurden über eine Masse von Trihydrat gestellt (siehe Fig. 1a, b) ein dritter wurde in die Masse von demselben Trihydrat hineingestellt

(siehe Fig. 1c). Nach der anderen Methode wurden die Kristalle von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  stufenweise entwässert.

Zweifellos werden einerseits die durch Entwässerung entstehenden frischen  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Kristalle näher zu den Pentahydratkristallen stehen als die größere Anzahl von Teilchen des fertigen Trihydratpräparates (Fig. 1), andererseits werden bei der Lage b, besonders aber bei der Lage a (Fig. 1) die Berührungsstellen beider bei einer und derselben Menge von entwässertem Pentahydrat mehr auf die Oberflächeneinheit konzentriert, als bei der Lage c. Also muß der Effekt der Berührung in den ersten zwei Lagen klarer bzw. stärker entwickelt sein, als bei der letzteren Lage. Bei der zweiten Methode wird von der weitgehenden Entwässerung in der Regel ein größerer Effekt der Berührung zu erwarten sein.

Um eine bessere oder schlechtere Orientierung der Kristalle von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  gegen  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gegen  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, wurde der Prozeß der Entwässerung und der Hydratisierung verschieden schnell ausgeführt, unter der Annahme, daß je schneller diese Prozesse verlaufen, umso schlechter sich die neu entstehenden Kristalle in Bezug zu den Kristallen, aus welchen sie entstehen, orientieren werden.

Aus dem bisher Gesagten ersieht man, daß die Geschwindigkeit der Erhöhung und der Erniedrigung der Temperatur

unter sonst gleichen Bedingungen sehr stark den Wert der gemessenen Dampfspannungen beeinflussen könnte. Darum wurden immer 3 oder 4 Messungen, z. B. bei verschiedener Zahl der Berührungsstellen zwischen den Hydraten ein und desselben sich entwässernden Systems, in einem und demselben Thermostat gleichzeitig ausgeführt.

Es wurden zur Lösung der in dieser Arbeit neu aufgeworfenen Fragen mehr als 60 Messungen nach der soeben beschriebenen Methode ausgeführt. Alle Ergebnisse dieser Messungen stimmen miteinander überein. Einige meiner in Frage kommenden Ergebnisse sind als Beispiele in Tabelle 3, 4 und 5 angeführt.

Tabelle 3.

System	$t$ i. °	Wasserdampfdruck von unten in mm
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O alt + 0'05 % BaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O frisch	27·8	4'6
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O alt + 2 % BaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O frisch		4'9
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O alt + 0'05 % BaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O frisch	27·8	4'3
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O alt + 3 % BaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O frisch		4'8
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O alt + 0'02 % BaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O frisch	25·7	4
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O alt + 2 % BaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O frisch		4'7
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O alt + 0'05 % CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O frisch	32	8'1
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O alt + 2 % CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O frisch		8'4
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O alt + 0'1 % CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O frisch	32	6'9
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O alt + 2 % CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O frisch		7'5

Tabelle 4.  
System (2).

Lage in Fig. 1	$t$ i. °	Wasserdampfspannung in mm	
$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	32·3	von unten 14	
		" 10'5	
		" 10	
$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	30·9	" 10'5	von oben 10'7
		" 10'2	" 10'5
		" 8'9	" 9'1
$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	29·4	" 10'2	" 11'4
		" 9'2	" 9'2
		" 7'8	" 8

Aus den Ergebnissen der Tabelle 3, 4 und 5 ersieht man, daß der Gang der Zersetzungs- und Bildungskurve für die Systeme der Typen (7) und (8) wirklich von der Anzahl der Berührungsstellen, auf die Einheit der Oberfläche bezogen, der beiden an

Tabelle 5.

System	$t$ in $^{\circ}$	Orientierung	Wasserdampfspannung in $mm$	
(1)	29	schlechte	von unten 5	von oben 8'3
		gute	" 6	" 7'1
(1)	27'8	schlechte	" 7	" 8'5
		gute	" 7'7	" 8
(2)	32	schlechte	" 7'9	
		gute	" 8'5	
(2)	32	schlechte	" 9'9	
		gute	" 10'3	

heterogenen Systemen teilnehmenden Kristallphasen, wie auch von der Orientierung der Kristalle dieser Phasen zueinander abhängt. Mit der Vergrößerung der Anzahl der Berührungsstellen pro Einheit der Oberfläche und bei vollkommenerer Orientierung beider festen Phasen zueinander steigt die Wasserdampfspannung der von mir untersuchten Systeme (1) und (2) bei Entwässerung, von unten, sie fällt bei der Hydratisierung, von oben, ab.

Hier muß ich nochmals bemerken, daß der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf den Gang der Prozesse (7) und (8) nicht vollkommen von einander zu trennen ist, da diese Beeinflussungen zahlreich sind und sich immer alle gleichzeitig nebeneinander entwickeln<sup>5</sup>.

So haben wir z. B. bei der Entwässerung alter, unzerriebener Kristalle von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  folgende Effekte zu bemerken, die herrühren:

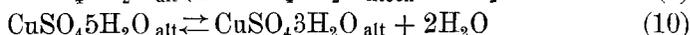
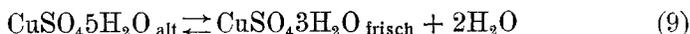
- a) von dem Entstehen verletzter Kristalle des Pentahydrats;
- b) von dem Entstehen frischer Kristallsysteme aus  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- c) von der verschiedenen Anzahl der Berührungsstellen — auf die Einheit der Oberfläche bezogen — beider Hydrate;
- d) von der verschiedenen Orientierung der Kristalle eines Hydrates zu den Kristallen des anderen Hydrates;
- e) von den Dimensionen der am System teilnehmenden Verwachsungskonglomerate<sup>4</sup>.

Jede von diesen Beeinflussungen besitzt bei der in Frage kommenden, unter bestimmten Bedingungen ausgeführten Entwässerung ihr besonderes Kennzeichen und ihre Stufe im Vergleich zu der Beeinflussung bei der Entwässerung unter anderen Bedingungen. Darum habe ich immer vergleichbare Messungen in Serien ausgeführt, indem bei jeder Serie alle anderen Bedingungen möglichst konstant gehalten wurden, und nur eine Bedingung besonders stark verändert wurde. Durch solche in Serien ausgeführte vergleichbare Untersuchungen konnte ich nämlich mit Sicherheit den Einfluß der verschiedenen oben erwähnten Faktoren auf den Gasdruck der untersuchten Systeme (1) und (2) feststellen.

Daß wirklich die Kristalle z. B. von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei gegenseitiger Berührung meßbare Veränderungen aufeinander hervorrufen, zeigen noch folgende Ergebnisse.

Falls die beiden Hydratkristalle des betreffenden Salzes bei ihrer Berührung in dem heterogenen System praktisch unverändert bleiben würden, so müßte thermodynamisch die experimentell beobachteten  $p$ - $t$ -Kurven bei Ent- und bei Wiederbewässerung in keinem Falle die Kurve des streng monovarianten Prozesses überschreiten, d. h. die letzte Kurve muß immer zwischen der Kurve von unten und der von oben liegen, da z. B. die im Laufe des Entwässerungsprozesses entstehenden Trihydratkristall-systeme immer frischer als die ursprünglichen Pentahydratkristalle sein werden.

Wenn angenommen wird, daß die Systeme



vollkommen reversibel seien, müßten thermodynamisch die Wasserdampfspannungen im System (10) und (11) bei der Bedingung, daß die beiden festen Phasen in dem letzten System gleich frisch, d. h. gleiche Mengen freier Energie mehr als die alten enthalten, miteinander und mit der theoretischen Wasserdampfspannung (vom klassischen Standpunkte aus) bei derselben Temperatur gleich sein. Die Wasserdampfspannung im System (9) muß niedriger, die im System (12) höher sein als in den Systemen (10) und (11) (G. F. HÜTTIG<sup>16</sup>). Es muß also thermodynamisch die Wasserdampfspannung im System (10) und (11),

d. h. vom klassischen Standpunkte aus die theoretische, immer zwischen der Wasserdampfspannung der Systeme (9) und (12) liegen, d. h. es muß die Wasserdampfspannung des Systems (9) immer unter der theoretischen liegen. Diese Schlußfolgerung bleibt in Kraft auch für den Fall, daß die Ent- und Wiederbewässerung der Kristallhydrate Blöckchen nach Blöckchen vor sich geht, d. h. bei der Stabilität der Elementarkriställchen und der Verwachsungskonglomerate selbst.

Meine Messungen, von welchen manche in Tabelle 4 angegeben sind, zeigen aber, daß ein Überschreiten, von welchem soeben die Rede war, wirklich stattfindet. Die Wasserdampfspannung im System (2) kann bei  $29^{\circ}4'$  von unten  $10^{\cdot}2\text{ mm}$ , bei  $30^{\circ}9'$  von oben  $9^{\cdot}1\text{ mm}$  sein. (Siehe Tabelle 4.)

Dank der Übertragung der von der Berührung hervorgerufenen Oberflächenstörungen erleiden die beiden Hydratkristalle  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  an ihren Berührungsstellen und um dieselben herum eine gründliche Veränderung ihres Verhaltens, wodurch dieselben Hydrate, in Bezug auf die freien, sich nicht berührenden Hydrate als verschiedene Kristallsysteme erscheinen. Dazu ist für die derart veränderten Kristallsysteme die oben angestellte thermodynamische Schlußfolgerung ungültig.

Die in dieser Arbeit aufgestellten Ergebnisse zeigen, warum wir trotz allem Systeme vom Typus (6) bzw. (7) und (8) haben, bei welchen der Unterschied der *pt*-Kurven von unten und von oben bestimmt genügend klein ist. Das sind nämlich solche Systeme, bei welchen die teilnehmenden festen Phasen frisch dargestellt, entsprechend zerrieben, sehr schnell zerfallen sind, oder solche, bei welchen der Einfluß beider Phasen aufeinander bei ihrer Berührung genügend groß ist, bei welchen Systemen man am öftesten die thermische Dissoziation der Kristallsysteme unter Gasabgabe verfolgt hat.

Das soeben Gesagte erklärt auch die Tatsache, daß, trotzdem der Unterschied zwischen der Wasserdampfspannung des Systems (2) unter speziellen Bedingungen z. B. bei  $32^{\circ}$  von unten zwischen  $6^{\cdot}9$  und  $10^{\cdot}3\text{ mm}$ , also ungefähr doppelt so groß sein kann (siehe Tabelle 3 und 5), M. CENTNERSZWER und seine Schüler<sup>12</sup> bei vielen, vom klassischen Standpunkte aus angestellten Berechnungen über die thermische Dissoziation der Salzkristall-

<sup>12</sup> M. CENTNERSZWER und T. CHECINSKI, Bul. Acad. Pol. A 1935, 156.

systeme unter Gasabgabe befriedigende, bzw. sehr wenig von der Theorie abweichende Ergebnisse erhalten haben. Die  $pt$ -Kurven, auf welche sich diese Berechnungen beziehen, entsprechen solchen Systemen, die ohne Einhaltung spezieller Bedingungen dargestellt sind und die sich wegen der oben erwähnten Umstände genügend monovariant verhalten (siehe den vorletzten Absatz dieser Arbeit).

Im Sinne des bisher Gesagten gibt das Zeichen des Gleichgewichtsprozesses  $\rightleftharpoons$  in den Fällen von heterogenen Systemen vom Typus (6) nicht an, daß der Prozeß gleichzeitig in beiden Richtungen verläuft, sondern, daß er unter entsprechend veränderten Bedingungen in der einen oder der anderen Richtung hin verlaufen kann.

Am Ende muß ich erwähnen, daß von allen Folgerungen, die in dieser Arbeit aufgestellt wurden, bis jetzt nur der Unterschied der  $pt$ -Kurve von unten und von oben von J. ZAWADZKI<sup>13</sup> bezüglich mancher Karbonate und von G. F. HÜTTIG<sup>14</sup> vorwiegend bei gelartigen Hydraten beobachtet wurde.

J. ZAWADZKI bemüht sich, die von ihm beobachteten und durch zahlreiche und wertvolle Untersuchungen bestätigten Eigentümlichkeiten vom klassischen Standpunkte aus zu erklären, nämlich durch die Geschwindigkeit der Entstehung von Kristallkeimen und die Geschwindigkeit des Aufwachsens derselben, wobei er annimmt, daß die bei seinen Versuchen verwendeten Kristalle, als Ganze, angenommen, ideal gebaut sind (A. SMEJKAL). Nach ZAWADZKI sind also die Abweichungen von dem streng monovarianten Gang der  $pt$ -Kurven das Ergebnis eines scheinbaren Gleichgewichtszustandes im System.

J. ZAWADZKI konnte aber die Maxima und Minima in der  $pt$ -Zeit-Kurve bei dem Zerfall und Bildung mancher Karbonate (siehe z. B. Fig. 2 und 3), die auch ich bei vielen ent- und wiederbewässerten Systemen beobachtet habe, nicht befriedigend erklären. Vom Standpunkt der in dieser Arbeit entwickelten Auffassung ist dagegen das Erscheinen dieser Maxima und Minima zu erwarten.

Der Gasdruck eines Systems vom Typus (6) bzw. (7) und (8) hängt in jedem Moment von dem Bau und allgemein von dem Verhalten der Verwachsungskonglomerate ab, die in diesem Moment als einzelne Teilchen an dem heterogenen System teil-

<sup>13</sup> J. ZAWADZKI und S. BRETSZNAJDER, Z. physik. Chem. B 22 (1933) 60, 79.

<sup>14</sup> G. F. HÜTTIG, Kolloid.-Beih. 39 (1934) 277.

nehmen. Die schnell zerfallenden Karbonate und die dabei frisch entstehenden Oxyde altern, jedes mit seiner eigenen Geschwindigkeit, als Verwachsungskonglomerate bei der hohen Temperatur meßbar schnell und verändern damit ihr Verhalten entsprechend. Diese Veränderungen werden durch den Umstand vergrößert oder verkleinert, daß im Verlaufe des Prozesses des Zerfallens bzw. der Bildung und des Prozesses des Alterns, die Anzahl und die Art und Weise der Berührung — Orientierung — der beiden

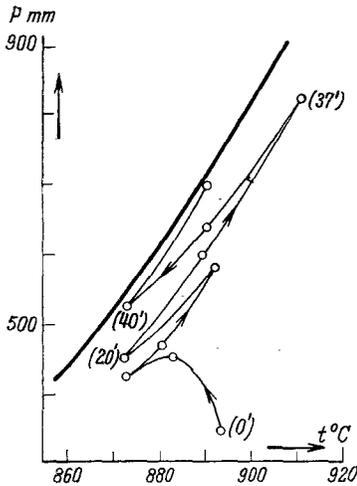


Fig. 2 „Scheinbare Gleichgewichte.“ Verlauf der Druck-Temperaturkurve sofort nach der energisch durchgeführten teilweisen Zersetzung (Vakuum) des  $\text{CaCO}_3$ . In Klammern die Zeit in Minuten nach Abstellen der Verbindung mit Vakuum. Die anfangs zu niedrigen Zersetzungsdrucke erreichen mit der Zeit normale Werte.

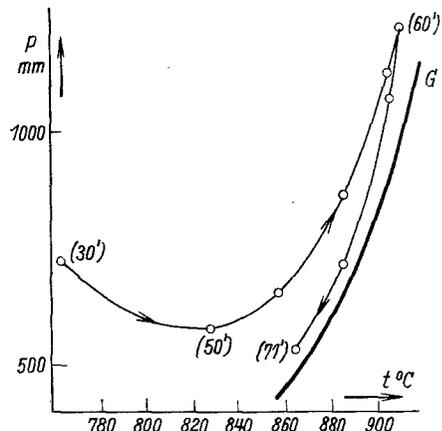


Fig. 3 „Scheinbare Gleichgewichte.“ Verlauf der Druck-Temperaturkurve nach Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{CaO}$  unter hohem Druck. In Klammern die Zeit in Minuten nach Abstellen der  $\text{CO}_2$ -Quelle. Die anfangs zu hohen Zersetzungsdrucke nähern sich mit der Zeit den wahren Zersetzungstemperaturen (G).

festen Phasen sich auch ununterbrochen verändern werden. In diesem Zeitintervall, in welchem z. B. bei Zerfallsreaktionen entstehende Oxydteilchen als Verwachsungskonglomerate sich als frischer und frischer im Sinne der Gleichung (9) im Vergleich zu den  $\text{CaCO}_3$ -Verwachsungskonglomerate verhalten, muß der  $\text{CO}_2$ -Druck fallen. In diesem Zeitintervall, in welchem umgekehrt die  $\text{CaCO}_3$ -Verwachsungskonglomerate wegen ihrer Verletzung bei dem Zerfall, wegen ihrer Rekristallisation beim Erhitzen, wegen der Art und der Zahl ihrer Berührungsstellen mit den  $\text{CaO}$ -Teilchen usw. als energetisch reicher und immer reicher im Sinne der Gleichung (12) an dem Gleichgewicht teilnehmen, muß der  $\text{CO}_2$ -Druck bei entsprechender Temperatur steigen. Selbstver-

ständig können dabei Maxima und Minima in dem  $\text{CO}_2$ -Druck auftreten.

In den Jahren 1932—1934<sup>15, 5</sup> habe ich die Ursache des Unterschiedes im Gang der  $p$ - $t$ -Kurve von unten und von oben eines Systems vom Typus (6) im allgemeinen durch die Stabilität der Elementarkriställchen eines Verwachsungskonglomerates und des Verwachsungskonglomerates selbst erklärt. Im Jahre 1934 hat G. F. HÜTTIG die in Frage kommenden Eigentümlichkeiten durch die Formel

$$A = -nRT \ln \frac{P}{P'}$$

direkt thermodynamisch erklärt<sup>16</sup>, trotzdem alle Prozesse vom Typus (6), in welchen alte Kristallsysteme teilnehmen, nur in einer Richtung hin verlaufen und also irreversibel sind und trotzdem, streng genommen, alle Prozesse von diesem Typus irreversibel sind. HÜTTIG nimmt dabei an, daß der größere energetische Inhalt der frischen Kristallsysteme nur im Zusammenhang mit den Fehlern ihrer Kristallgitter steht.

Von meinem Standpunkt aus wird man wegen der Stabilität der Elementarkriställchen des Verwachsungskonglomerates und der Stabilität des Verwachsungskonglomerates des Systems (10) selbst in Wirklichkeit bei der Entwässerung bei bestimmter Temperatur eine kleinere, bei der Hydratisierung eine höhere Wasserdampfspannung als die theoretische haben, bei welcher Wasserdampfspannung das System (10) in System (9) bzw. (12) übergehen wird.

Diese beiden beobachteten Wasserdampfspannungen werden in der Tat die wirklichen Spannungen des Systems (10) bei Ent- und Wiederbewässerung sein, da, wie wir gesehen haben ein Ausmessen der eigenen Wasserdampfspannung des Systems (10) überhaupt unmöglich ist, denn sowohl bei Ent- als auch bei Wiederbewässerung entsteht aus einem alten Hydrat nie wieder ein anderes altes Hydrat. Diese beiden Wasserdampfspannungen entsprechen den thermodynamischen Gleichgewichtsspannungen, da bei ihrer Feststellung die Arbeitsmenge, die zur Verschiebung der  $p$ - $t$ -Kurve von ihrem normalen Verlauf notwendig ist, dem Unterschied zwischen dem Energieinhalt der alten und der unter vorliegenden Bindungen entstehenden frischen,

<sup>15</sup> D. BALAREW, Kolloid.-Beih. **37** (1932) 190.

<sup>16</sup> G. F. HÜTTIG, Priroda Leningrad **5** (1935) 9.

am Gleichgewichtssystem teilnehmende Phase gleich ist. Falls in den in Frage kommenden zwei festen Phasen mit der Zeit keine Veränderungen stattfinden würden, so würden auch diese Wasserdampfspannungen unendlich lange Zeit konstant bleiben.

Das soeben bezüglich der Systeme (9) (10) (11) und (12) Gesagte bezieht sich auf die Annahme, daß die beiden Kristallphasen aufeinander nicht als Grenzflächen einwirken. Wenn eine solche Einwirkung vorhanden ist, so ist es nicht ausgeschlossen, daß wir unter bestimmten Bedingungen der Ent- bzw. Wiederbewässerung ein vollkommenes Zusammenfallen der  $pt$ -Kurven von unten und von oben, d. h. eine genaue Folgerung der Phasenregel in ihrer klassischen Form für die Systeme vom Typus (6) haben. Das wird aber nur zufällig sein, da, wie wir gesehen haben, der Gasdruck in einem System vom Typus (6) unter speziellen Bedingungen bei einer niedrigeren Temperatur von unten über dem Gasdruck desselben Systems bei einer höheren Temperatur von oben liegen kann, wie das aus den Ergebnissen der Tabelle 4 und aus vielen anderen eigenen Beobachtungen, die in dieser Tabelle nicht angeführt sind, ersichtlich ist.

Es sind Untersuchungen im Gange, die zeigen wollen, ob auch in dem System: Gipskristalle-Wasserlösung-Wasserdampf ähnliche Erscheinungen wie in dem System vom Typus (6) beobachtet werden könnten.

### Zusammenfassung.

Es wurde experimentell bestätigt, daß die Anzahl der Berührungsstellen und die kristallographische Orientierung der beiden Kristallphasen in einem System vom Typus  $A_{\text{Krist}} \rightleftharpoons B_{\text{Krist}} + C_{\text{Gas}}$  den Gasdruck des Systems bei bestimmter Temperatur beeinflussen kann und daß dank der Übertragung der Oberflächenstörungen, die tief in das Innere der Realkristallsysteme gehen, hervorgerufen durch die Berührung der beiden festen Phasen, der Gasdruck von oben unter dem Gasdruck desselben Systems bei derselben Temperatur von unten liegen kann.

Es wurden auch die Minima und Maxima, die in der  $pt$ -Zeit-Kurve von J. ZAWADZKI in Systemen von demselben Typus beobachtet wurden, vom Standpunkt der Theorie des Verwachsungskonglomeratenbaues der Realkristallsysteme, wie sie von mir aufgestellt wurde, erklärt.