

Beitrag zur Erkenntnis der Bestandteile des Leclanché-Elementes I

Von

Z. HERRMANN UND CH. SLONIM

Nach Versuchen von E. HAHN

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag, Vorstand Prof. Dr. G. F. HÜTTIG

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 25. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1937)

Der Depolarisator.

Der Reaktionsmechanismus der Entladung des Leclanché-Elementes und die Rolle der einzelnen Komponenten ist trotz zahlreichen, diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten nicht vollkommen aufgeklärt. Wir haben während einer Untersuchung über die Kapazität und die Entladungsverhältnisse des Trockenelementes die Eigenschaften der Bestandteile und deren Einfluß auf die Entladung studiert und sind dabei auf Erscheinungen gestoßen, die sich durch die bisherigen Annahmen nur schwer deuten lassen.

Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit dem Studium des Braunsteins, der als Depolarisator Verwendung findet.

Braunstein findet sich an vielen Orten der Erdrinde. Die wichtigsten und bekanntesten Lager befinden sich in Georgien, südlich vom Kaukasus und auf Java. Von geringerer Bedeutung sind die Fundstätten in Philippsburg, U. S. A., in Brasilien, Griechenland, Japan u. a.

Die physikalischen Eigenschaften des Braunsteins sind sehr unbestimmt. Seine Kristalle hält man für Pseudomorphosen nach Manganit, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, aus welcher er entstanden sein soll. Auf Grund von Röntgenuntersuchungen wurde von ST. JOHN¹ eine mögliche Struktur angegeben. Aus dem Referat ist zu entnehmen, daß MnO_2 ein tetragonales, körperzentriertes Raumgitter mit den Kantenlängen $a=4'44 \text{ \AA}$ und $c=2'89 \text{ \AA}$ besitzt. Der Elementarkörper besteht aus zwei Molekülen. Die Dichte wurde röntgenographisch zu $5'043$ bestimmt. Sein chemisches und elektrochemisches Verhalten ist wechselvoll, so daß C. DRUCKER und A. FINKEL-

¹ ST. JOHN, Physical Review 21 (1932) I, 389.

STEIN² den Braunstein als ein viel komplizierteres Gebilde bezeichnen, als es die einfache Formel MnO_2 vermuten läßt.

Der Wert eines Braunsteins läßt sich aus der Analyse nicht ableiten. In der Arbeit von M. GRUHL³ findet man den höchsten Gütefaktor bei einem künstlichen Braunstein, welcher den niedrigsten Prozentgehalt an MnO_2 von allen von ihm verwendeten besitzt. Die ungünstigsten Ergebnisse erhielt er mit dem kaukasischen Braunstein. GRUHL kommt zu dem Schluß, daß man nicht allein aus dem MnO_2 -Gehalt auf die Eignung des Braunsteins als Depolarisator schließen kann, sondern daß hier auch die Verunreinigungen eine Rolle spielen müssen.

Ähnliches erwähnen C. DRUCKER und A. FINKELSTEIN von dem Montana-Braunstein, der infolge seines relativ niedrigen MnO_2 -Gehaltes als ein schlechter Ersatz des allgemein verwendeten kaukasischen Braunsteins galt, später aber sich als sehr geeignet erwies. Man hat seine besondere Eignung der größeren Hydratisierung zugeschrieben, welche etwa der Formel $\text{MnO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Da auch Kunstbraunsteine meist stark hydratisiert sind, hat man die Aktivität des Braunsteins dem Grade der Hydratisierung parallel gesetzt. Indessen konnte man nach amerikanischen Patenten U. S. 1,228.359, 1,275.666, 1,276.739 anhydri-sches MnO_2 herstellen, dessen Gütefaktor hervorragend ist.

K. ARNDT⁴ äußert sich dahin, daß die Teilchengröße das entscheidende Moment darstellt. Es ist verständlich, daß alle Phänomene, die den Charakter einer Reaktionsgeschwindigkeit haben, also Belastbarkeit, Lagerfestigkeit, Erholungsfähigkeit, von der wirksamen Oberfläche abhängig sein werden. Schwierig wäre es aber, wie auch DRUCKER zum Ausdruck bringt, den Einfluß der Oberfläche auf die elektromotorische Kraft zu erklären, die für MnO_2 , der nach den Untersuchungen von C. DRUCKER und R. HÜTTNER⁵ u. a. ein wohlbestimmtes chemisches Individuum darstellt, immer dieselbe sein müßte. Der Verteilungsgrad kann nach den Untersuchungen von DRUCKER auf das elektrische Potential nur von verschwindend geringem Einfluß sein. Den vorstehenden Ausführungen nach läßt sich das unterschiedliche Verhalten der Braunsteine nicht genügend erklären.

² C. DRUCKER und A. FINKELSTEIN, Galvanische Elemente und Akkumulatoren. 1932.

³ M. GRUHL, Z. Elektrochem. **31** (1929) 301.

⁴ K. ARNDT, Techn. Elektrochem. **1929**, 578; Z. angew. Chem. **39** (1926) 1426.

⁵ C. DRUCKER und R. HÜTTNER, Z. physik. Chem. **131** (1928) 237.

Über das verschiedene Verhalten der Braunsteine spricht auch C. DROTSCHMANN ⁶.

Im Laufe unserer Untersuchungen über das verschiedenliche Verhalten der Braunsteine sind wir Phänomenen begegnet, deren Aufklärung durch die alleinige Annahme der verschiedenen Teilchengröße auf Schwierigkeiten stößt, und ihre Deutung scheint uns durch das qualitativ und quantitativ differenzierte Vorhandensein von Kristallbaufehlern gerechtfertigt zu sein.

SMEKAL ⁷ unterscheidet zwei Gruppen von Festkörpereigenschaften, deren Unterscheidungsmöglichkeiten bisher wenig gewürdigt und noch weniger in ihren Ursachen systematisch untersucht wurden. Der einen Art von Eigenschaften kommt nach SMEKAL absolute Bedeutung zu; sie sind von dem momentanen Zustand der Festkörper unabhängig. Die spezifische Wärme oder die Bildungswärme einer chemischen Verbindung sind Stoffkonstanten; sie sind unabhängig davon, ob ein Einkristall oder ein Haufen von Kristallen vorliegt, unabhängig, ob der Stoff vollkommen rein oder verunreinigt ist, ob er deformiert und vorbehandelt wurde.

Neuen Untersuchungen nach sollte auch diesen Eigenschaften absolute Bedeutung nur in bestimmten Grenzen zugeschrieben werden. So ist z. B. nach FRICKE und ACKERMANN ⁸ die Lösungswärme eines aktiven und stabilisierten Zinkoxyds merklich verschieden.

Die zweite Art der Festkörpereigenschaften, und zwar die Festigkeitseigenschaften, die chemische Angreifbarkeit, die katalytische Fähigkeit, die Lösungsgeschwindigkeit, der Dissoziationsdruck usf., sind dagegen von der Korngröße, Gehalt an Verunreinigungen und von der Vorgeschichte in chemischer und mechanischer Hinsicht in stärkstem Maße abhängig. Die Vorgeschichte des Festkörpers ist für sein chemisches und physikalisches Verhalten von sehr großer Bedeutung.

Systematische Untersuchungen über diese strukturempfindlichen Eigenschaften der Festkörper haben erst in den letzten Jahren eingesetzt, z. B. in den Arbeiten der Schule G. F. HÜTTIG ⁹, R. FRICKE ¹⁰, W. JANDER u. a.

⁶ C. DROTSCHMANN, Z. Elektrochem. **35** (1929) 194.

⁷ A. SMEKAL, Z. Elektrochem. **35** (1929) 567; Z. angew. Chem. **42** (1929) 489.

⁸ R. FRICKE und ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933) 178.

⁹ G. F. HÜTTIG und Mitarbeiter, Abhandlungsreihe „Aktive Oxyde“. Mitteilung 50—90.

¹⁰ Z. B. R. FRICKE und WULLHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932) 135.

Die Raumgitterstruktur an sich wurde von SMEKAL schon in seinen ersten Arbeiten über Kristallbaufehler zu den strukturempfindlichen Eigenschaften gezählt. Doch hat er angenommen, daß im gestörten Kristall neben einer großen Anzahl identisch gebauter, einheitlich regelmäßiger Idealkristallbausteine noch Blöcke andersartig gelagerter, energetisch weniger stark gebundener Lockerbausteine vorliegen. Ein realer Einkristall würde nach diesen Voraussetzungen aus ideal gebauten Gitterbereichen bestehen, zwischen denen hier und da eine Lockerstelle auftritt, die man sich durch Freibleiben einiger Gitterpunkte entstanden denken kann. Diese Annahme erwies sich als zu allgemein und SMEKAL bezeichnet in seiner zusammenfassenden Veröffentlichung¹¹ allgemein gittergeometrisch unregelmäßige Verschiedenheiten von Idealgittern, die grundsätzlich nicht temperaturbedingt sein dürfen, in möglichst voraussetzungsfreier Weise als Kristallbaufehler.

Nach RENNINGER und EWALD¹² kann man dreierlei Störungen im regelmäßigen Aufbau der Kristalle annehmen: 1. Makroskopische Verwerfungen. Der Kristall wird in Kristallite von mehr als 10^{-3} bis 10^{-2} cm Größe aufgeteilt. Diese Blöcke sind optisch feststellbar. Ihr Vorhandensein, bzw. Nichtvorhandensein kann nur den Gesamtwinkelbereich, nicht aber die Intensität der Röntgenstrahlreflexion beeinflussen. — 2. Wirkliche Mosaikstruktur. Diese zeigt sich in Verwerfungen gleicher oder verschiedener Art, mit viel feinerer Aufteilung in Blöcke von 10^{-7} bis 10^{-4} cm Größe, deren Vorhandensein oder Nichtvorhandensein die Röntgenintensitäten bestimmt. Den Grenzfall stellt der „ideale“ Mosaikkristall dar, bei welchem die Blöcke entweder sehr stark verschwenkt und kleiner als 10^{-5} cm sind, oder extrem klein, weniger als 10^{-6} cm sein können. — 3. Lockerstellen nach SMEKAL. In diesem Falle kann es sich nur um Unterbrechung der kohärent zusammenhängenden Gitterbereiche durch Poren handeln. Die Poren dürfen Neigung und Abstand der Netzebene nicht stören. Anzahl und Beschaffenheit dieser Baufehler hängen einerseits von den Kristallisationsbedingungen ab, andererseits von dem Gitterbau und den gegenseitigen Kräften der Kristallbausteine.

Kristallisation ist eine Zeitreaktion, die temperaturabhängig ist. Das Alterungsphänomen beruht im Prinzip auf einem Kristallisationsvorgang. In Fällen, wo bei niedriger Temperatur momentan

¹¹ A. SMEKAL, Z. Kristallogr. 89 (1934) 390.

¹² M. RENNINGER und P. P. EWALD, Z. Kristallogr. 89 (1934) 370.

eine kristallisierte Verbindung entsteht, ist diese, besonders bei nicht heteropolaren Typen mit Kristallbaufehlern behaftet und geht, je nach der Höhe der Temperatur, in den stabilen Zustand über, d. h. in fehlerfrei gelagerte Kristalle. Die Energiezuführung ermöglicht also hier gewissermaßen nur das Zusammenwachsen der schon vorhandenen Kristallite. FRICKE (l. c.) konnte feststellen, daß z. B. Zinkoxyd, welches bei 100° C aus Zn(OH)_2 entstanden ist, obwohl es genau dieselben Röntgenbilder zeigte wie dasjenige, welches durch sechsständiges Glühen bei 580 bis 610° C hergestellt wurde, in viel aktiverer Form vorlag. Das Wesen der Aktivität führt er auf Grund des Vergleiches von Linienintensitäten auf Gitterstörungen zurück. Das Verschwinden der Gitterstörungen erfolgt erst nach längerer Behandlung bei hoher Temperatur. Dies ist verständlich, da für das Ausheilen der Kristallbaustörungen der Eintritt einer merklichen Diffusion der Bestandteile Voraussetzung ist. Entsteht demnach eine kristallisierte Verbindung bei einer Temperatur, bei welcher eine Diffusion der Bestandteile praktisch nicht mehr möglich ist, so wird dieser Körper auch in sehr langen Zeiträumen keine merklichen Alterungserscheinungen zeigen können.

Aus der dunklen Farbe des Braunsteins kann man schließen, daß er zu den stark polarisierten, metallähnlichen Typen zählt, die zu Fehlkristallisationen neigen. Je nach der Höhe der Bildungstemperatur und der Entstehungsweise kann der Braunstein in verschiedenen Fundstätten verschiedene Aktivität aufweisen und auch in geologischen Epochen bei Temperaturen, bei denen eine Diffusion der Bestandteile fast nicht mehr möglich ist, dieselbe bewahrt haben.

Die Anwesenheit von Gitterbaufehlern äußert sich nicht nur in der Abnahme der absoluten Intensität der Röntgeninterferenzlinien, sondern die Intensitäten nehmen mit zunehmender Ordnung der Reflexionen in stärkerem Maße ab.

Um das Vorhandensein, eventuell in quantitativer und qualitativer Hinsicht, von Kristallbaufehlern in verschiedenen, in der Natur vorkommenden Braunsteinen festzustellen, wurden Röntgenaufnahmen von Java-, kaukasischem und griechischem Braunstein ausgeführt. Gleichzeitig wurden Röntgenogramme von Präparaten hergestellt, die verschiedenen mechanischen Einwirkungen unterworfen wurden. Die Aufnahmen wurden im Mineralogischen Institut des Herrn Prof. F. ULRICH der tschechischen Karlsuniversität in Prag und die Photometerkurven im Institut des Herrn

Prof. Dr. ŠIMEK der Masarykuniversität in Brünn verfertigt, wofür wir beiden Herren auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Die Aufnahmen wurden nach der Methode von DEBYE-SCHERRER ausgeführt. Gleiche Gewichtsmengen des pulverförmigen Präparates und Kollolits wurden innig vermengt, erwärmt und aus der zähflüssigen Masse Stäbchen gezogen. Mit Hilfe eines Mikroskopes wurde ein 0.35 mm starkes, gleichmäßig rundes Stäbchen ausgesucht. Das Stäbchen wurde dann auf den Präparatenträger der Aufnahmekammer befestigt und unter dem Mikroskop zentriert. Das Präparat wurde bei allen Versuchen gleichmäßig gedreht.

Aus den Debyeaufnahmen und den Photometerkurven lassen sich in erster Linie folgende Schlüsse ziehen.

Der griechische Braunstein, der am meisten die Eigenschaft zeigt, die man mit dem Sammelnamen „Aktivität“ bezeichnet, liefert ein Röntgenogramm mit den schärfsten Linien. Von einer geringeren Teilchengröße kann in diesem Falle gar keine Rede sein, da der inaktive und gut kristallisierbare kaukasische Braunstein sogar etwas breitere Linien aufweist als der griechische. Man muß sich darüber klar sein, daß, wenn man, wie es üblich ist, verschiedenes Verhalten von chemisch identischen Individuen auf Beimengungen zurückführt, die letzteren sich nicht durch ihre Anwesenheit allein, sondern durch ihre Wirkung auf den Gitterbau während der Kristallisation kundtun. Die alleinige Ursache kann nur in den chemischen Individuen liegen. Wenn also der griechische Braunstein bei zumindest gleicher Kristallgröße wie der kaukasische eine größere Aktivität aufweist, so lehren uns die Röntgenaufnahmen, daß dieselbe in der besonderen Struktur zu suchen ist. Da die Interferenzlinien bei allen Aufnahmen dieselben Abstände und Lagen aufweisen, so müssen die verschiedenen Intensitätsverhältnisse absolut und gegeneinander verglichen dem verschiedenen Charakter der einzelnen Brausteine Rechnung tragen. Die verschiedenen Intensitäten der Linien bei den einzelnen Aufnahmen können zum Teil durch Atomverschiebungen in der Zelle, zum Teil durch verschiedene Art und Anzahl von aktiven Stellen gedeutet werden. Besonders ist z. B. auf den steilen Abfall der Intensitäten beim griechischen Braunstein hinzuweisen gegenüber dem kaukasischen, bei dem der Abfall viel flacher ist. Einer besonderen Diskussion bedarf die Aufnahme eines Java-Braunsteins, der 24 Stunden gemahlen wurde. Die Intensitätswerte dieser Aufnahme ähneln schon mehr denen des

griechischen. Durch das 24stündige Vermahlen ist der Java-Braunstein aktiviert worden. Die Aufnahme eines 132 Stunden gemahlene Java-Braunsteins zeigt Intensitätsverhältnisse, die sich wieder denen der inaktiven Sorten angleichen. Durch das

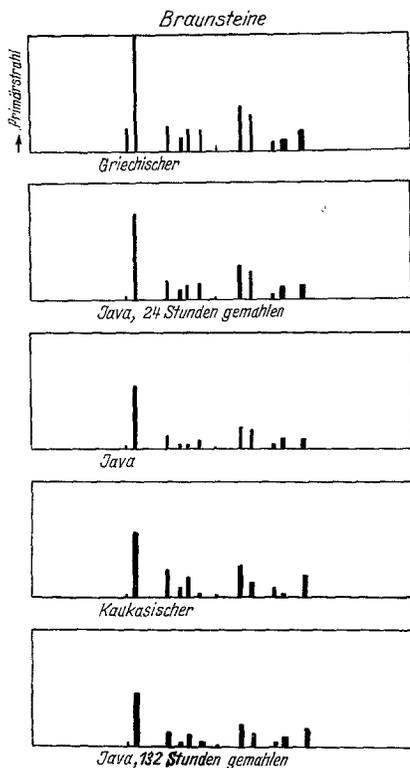


Fig. 1. Braunsteine.

dies nur aus dem Grunde, weil es noch verfrüht wäre, die einzelnen Beiträge der jeweilig gearteten Bauefehler zu den Intensitätsverhältnissen zu fixieren.

Unserer Meinung nach wäre der relative Abfall der Intensitäten mit größerem Ablenkungswinkel bei Kristallbaueffehlern dem Effekt der Wärmewirkung nicht vollkommener gleichzusetzen¹³. Der spezifische Einfluß von Fehlbildungen, d. h. zwischen welchen Netzebenen mehr oder minder größere Möglichkeit und statistisch erhöhte Häufigkeit der Ausbildung von Spalten und Poren besteht,

^{12a} In der Zeichnung sind die Lagen und Breiten der Linien den Debye-Aufnahmen, die Höhen der Linien, die den Interferenzintensitäten entsprechen, den Photometerkurven entnommen.

¹³ I. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Physik, 61 (1930) 435.

andauernde Vermahlen wird die Aktivität herabgemindert.

Aus den Röntgenaufnahmen ist demnach zu ersehen, daß in Bezug auf eine gewisse Gruppe von Eigenschaften, die sich nicht durch die Lage, sondern durch die Intensitätsverhältnisse der Röntgeninterferenzen äußern, die Naturbraunsteine (bzw. die behandelten Braunsteine) in der Reihenfolge zu ordnen sind: Griechischer — 24 Stunden gemahlener Java-Braunstein — Java-Braunstein — kaukasischer Braunstein — 132 Stunden gemahlener Java-Braunstein^{12a}.

Wenn wir alle diese Eigenschaften, die sich in den Intensitätsverschiebungen äußern, mit dem Sammelnamen Aktivität bezeichnen, so geschieht

wird hier wahrscheinlich in Betracht gezogen werden müssen. Die Wärmewirkung verursacht außer einer allgemeinen Gesamtschwächung einen mit größerem Winkel symbaten Abfall der Interferenzintensitäten. Der Intensitätsabfall, bewirkt durch Kristallbaufehler, würde demnach nicht wie bei dem durch die Wärmewirkung verursachten kontinuierlich sein müssen, sondern würde je nach der Art und Häufigkeit der Porenbildung sprunghaft abfallenden Verlauf nehmen können.

Zur Vertiefung der eben gewonnenen Ergebnisse sollen nachfolgend einige Versuchsreihen mitgeteilt werden, die dem Studium der Sauerstoffabgabe des Braunsteins bei höherer Temperatur gewidmet sind.

Kinetik der Sauerstoffabgabe.

Es war anzunehmen, daß das Studium der Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe der verschiedenen Braunsteinsorten manche Aufklärung über die strukturellen Verschiedenheiten bringen kann. Wenn auch zu bedenken war, daß bei der Kinetik der thermischen Zersetzung sich sonst in erster Linie die Teilchengröße äußert, so zeitigten doch unsere Versuche Ergebnisse, die sich eindeutig auf Fehlbildungen zurückführen ließen.

Da es sich darum gehandelt hat, in den Besitz vergleichbarer Ergebnisse zu gelangen, so wurden die Zersetzungen nur so lange verfolgt, bis sich eine Änderung von 2 *mm* pro Stunde einstellte.

Zur Untersuchung gelangten ein griechischer, Java- und kaukasischer Braunstein. Von einem jeden Präparat wurden Zeit-Druck-Kurven aufgenommen, und zwar in folgender Reihenfolge: Zuerst wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit des Präparates in Stücken von halber Erbsengröße gemessen; als nächstes ein Pulver, erhalten durch Verreiben in einer Achatreibschale und nachfolgendes Sieben. Die Korngröße bewegte sich in den Grenzen zwischen Sieb 32 Maschen pro Quadratcentimeter und Sieb 45 Maschen pro Quadratcentimeter. Daraufhin wurde das Produkt 24 bzw. 48 bzw. 132 Stunden in einer kleinen Mühle gemahlen und unter strengster Einhaltung gleicher Bedingungen der Zersetzung unterworfen. Die Resultate sind durch mehrfache Reproduktion sichergestellt und werden in den Figuren 2 bis 7 veranschaulicht. Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten, auf der Ordinate die Drucke in *mm* Hg eingetragen. Die Kurven der Fig. 2 geben das Verhalten des griechischen Braunsteins wieder. Während das

nichtgemahlene Produkt z. B. nach 7 Stunden einen Druck von 160 mm zeigt, besitzt das 24 Stunden gemahlene zur selben Zeit einen Druck von 126 mm, das 48 Stunden gemahlene einen Druck

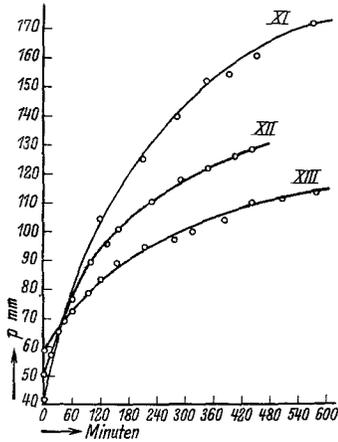


Fig. 2. Griechischer Braunstein, 518°C. XI gesiebt, XII 24 Stunden gemahlen, XIII 48 Stunden gemahlen.

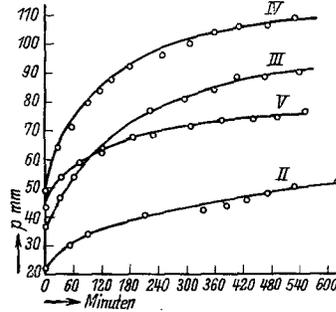


Fig. 3. Java-Braunstein, 518°C. II in Stücken, III gesiebt, IV 24 Stunden gemahlen, V 132 Stunden gemahlen.

von 108 mm. Das Naturprodukt stellt somit die aktivste Form dar, die mechanische Behandlung führt zu einer Verringerung der Aktivität. In der Fig. 3 sind 4 Kurven eingetragen, die das Verhalten des Java-Braunsteins wiedergeben. Wir sehen, daß eine

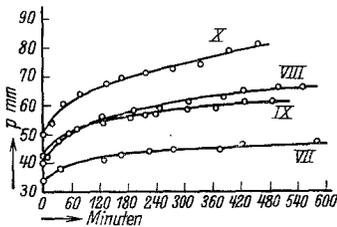


Fig. 4. Kaukasischer Braunstein, 518°C. VII in Stücken, VIII gesiebt, IX 24 Stunden gemahlen, X 48 Stunden gemahlen.

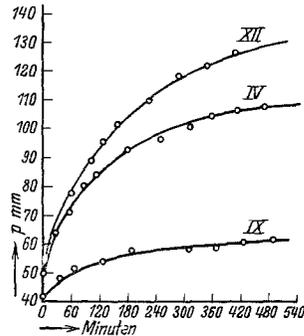


Fig. 5. Maltgut, 518°C. 24 Stunden gemahlen, IV Java-Braunstein, IX Kaukasischer Braunstein, XII Griechischer Braunstein.

24stündige Mahlung die Aktivität des Produktes erhöht, eine 132stündige die Aktivität wesentlich erniedrigt. Fig. 4 gibt das Verhalten des kaukasischen Braunsteins wieder. Nach 24stündigem Mahlen zeigt er fast keine Veränderung, erst nach 48stündigem

Mahlen steigt die Aktivität. Dieselben Ergebnisse sind zur leichteren Übersicht in den Figuren 5, 6 und 7 eingetragen. Diese Figuren ermöglichen einen Vergleich der Aktivitäten der untersuchten Braunsteine untereinander.

Wir fassen das allgemeine Ergebnis obiger Versuche in folgendem Satze zusammen: Die mechanische Beanspruchung bewirkt eine Veränderung der Aktivität; die Art der Veränderung ist von der ursprünglichen Struktur abhängig.

Versuchen wir auf die einzelnen Phänomene eines jeden Präparates etwas näher einzugehen.

Der griechische Braunstein besitzt in seiner ursprünglichen Form die größte Aktivität. Es ist zwar möglich, daß auch bei diesem Präparat während der Mahlung ein Maximum durch-

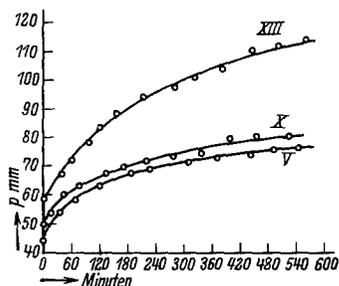


Fig. 6. Malchit, 518° C. V Java-Braunstein, 132 Stunden gemahlen, X Kaukasischer Braunstein, 48 Stunden gemahlen, XIII Griechischer Braunstein, 48 Stunden gemahlen.

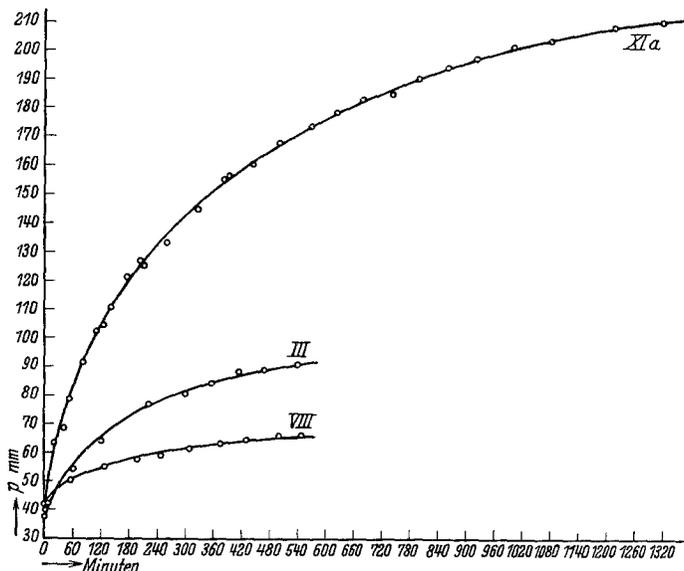


Fig. 7. Siebkorn. III Java-Braunstein, 518° C, VIII Kaukasischer Braunstein, 518° C, XIa Griechischer Braunstein, 518° C.

schritten wird, nach 24stündiger Mahlung ist aber die Aktivität herabgesetzt. Im Einklang mit der oben entwickelten Vorstellung müssen wir uns denken, daß die einzelnen ideal gebauten, fehlerlosen Gitterblöcke durch gegenseitige Verkettung zu größeren

Kristalliten verwachsen sind. Die einzelnen Naturprodukte können sich voneinander durch die Art des Kristallitaufbaues, die vom äußerst selten in der Natur vorkommenden „großen“ Idealkristall über die Mosaikstruktur, wo die einzelnen Blöcke nur geringe Verschiebungen zeigen, zu größeren Neigungen und Verschiebungen der entsprechenden Flächen bis zu Porenbildung und losem Zusammenhang führt, unterscheiden. Darüber hinaus kommen Lockerstellen sowie eventuelle Verschiebungen in der Zelle in Betracht. Durch die Vermahlung in der Mühle gelangten wir zu einem Korn, d. h. Kristallit bestimmter Größe. Dieser Zustand würde dem Maximum der Aktivität des jeweiligen Präparates entsprechen. Die Abweichungen der Maxima der einzelnen Produkte voneinander sind durch den verschiedenen Aufbau des letzten Mahlkornes bedingt. Ein weiteres Mahlen dieser Körnchen würde entweder gar keine weitere Verkleinerung zur Folge haben, oder von einem höchst geringen Effekt begleitet sein, was einem stationären Zustand bei unserer Mahldauer gleichkäme, falls nicht ein neuer Effekt einträte, der zur Aktivitätsverminderung des letzten Mahlkornes führte. Vergegenwärtigt man sich die Tatsache, daß ein jeder Kristallit ein verhältnismäßig instabiles Gebilde darstellt, so kann eine Energiezufuhr durch Aufhebung einer Hemmung eine Stabilisierung bewirken. Den stabilen Zustand des „Mahlkornes“ stellen einheitliche porenfrei gelagerte Kristallite, entstanden durch Verschmelzung seiner idealen Gitterblöcke, Mindestmaß von Lockerstellen und idealgebaute Zelle. Ob dieser Endzustand erreichbar ist, entzieht sich unserer Kenntnis, die Aktivitätsabnahme deutet aber in eindeutiger Weise darauf hin, daß dieser Weg beschritten wird.

Für das oben eingehend diskutierte Ausheilen der Kristallbaufehler, d. h. das allmähliche Verschwinden der Aktivität, können die Ansichten von SMEKAL¹⁴ über die Diffusionsvorgänge in fehlgebauten Kristallen in groben Umrissen Geltung haben und man kann mit ihrer Hilfe über die durch das weitgehende Vermahlen verursachte Inaktivierung ein ungefähres Bild skizzieren.

Dem exponentiellen Temperaturgesetz des Diffusionskoeffizienten entnimmt man, daß die thermische Abwanderung eines Kristallbausteines desto leichter erfolgt, je geringer seine „Ablösungsarbeit“ ist. An inneren oder äußeren Oberflächen ist diese

¹⁴ Z. B. G. F. HÜTTIG und M. LEWINTER, Z. angew. Chem. **41** (1928) 1034. G. F. HÜTTIG und F. KÖLBLE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933) 289; daselbst weitere Literaturangaben.

Ablösungsarbeit wesentlich geringer als für eine Wanderung im Inneren des idealen Kristallgitters, so daß die Selbstdiffusion längs der Poren stets um Größenordnungen lebhafter erfolgt als im Kristallgitter. Durch eine elastische Anspannung des Real-kristalls wird den Bausteinen elastische Energie zugeführt, die ihre „Ablösungsarbeit“ vermindert. Diese Verringerung äußert sich besonders an den Baufehlern, wo eine örtliche Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit um viele Zehnerpotenzen möglich ist. Durch Abwanderung der Fehlbausteine von den Orten höchster Anspannung werden diese zurückverlegt, so daß eine Verfestigung durch die mechanische Behandlung eintreten kann.

Beim griechischen Braunstein wäre nach unseren Versuchsergebnissen der höchste Aktivitätszustand schon von vornherein vorhanden. Die Mahlung wirkt auf den Kristallit ausheilend.

Beim Java-Braunstein sind sämtliche Etappen beiderseits des Maximums durch viele und mit der möglichsten Genauigkeit durchgeführte Versuche geklärt und belegt worden.

Der kaukasische Braunstein, der von Haus aus inaktivste, erleidet bei 24-stündigem Mahlen keine, nach 48-stündigem Mahlen erst eine geringe Aktivitätserhöhung,

Der isotherme Abbau.

Die Dissoziation des MnO_2 war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen verschiedener Autoren. Eine eingehende Literaturübersicht sowie kritische Sichtung des Versuchsmaterials findet man in der Arbeit von C. DRUCKER und A. HÜTTNER. Im Mittelpunkt der Diskussion stehen folgende Erscheinungen: 1. Die Zersetzung des MnO_2 bzw. der Gleichgewichtsdruck ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der relativen Menge des zugesetzten Braunsteins abhängig. 2. Der Zersetzungsdruck ist von der Darstellungsweise des jeweiligen Präparates, sowie von seiner Vorgeschichte abhängig. Die erste Erscheinung, die den Forderungen der Thermodynamik von der Unabhängigkeit des Zersetzungsdruckes vom Grade des Ablaufes einer Reaktion des Typus $\text{AB}_{\text{fest}} \rightarrow \text{A}_{\text{fest}} + \text{B}_{\text{gasförmig}}$ widerspricht, steht nicht einzeln da. Ähnliches Verhalten ist in den letzten Jahren z. B. von G. F. HÜTTIG und Mitarbeitern¹⁴ bei vielen Systemen gefunden und studiert worden. DRUCKER und HÜTTNER sowie SIMON und FEHÉR suchen diese Erscheinung auf die Bildung von festen Lösungen zwischen MnO_2 und seinem Zersetzungsprodukt Mn_2O_3

zurückzuführen, eine Erklärung, die von WÖHLER¹⁵ stammt. DRUCKER schreibt: „Ein teilweise zersetztes Teilchen von MnO_2 würde demnach im Innern einen Kern von unzersetzten MnO_2 enthalten, um den sich zunächst eine Schale schließt, die aus festen Lösungen von MnO_2 und Mn_2O_3 besteht. Diese wird ihrerseits von einer Schicht reinem Mn_2O_3 eingehüllt. Diese mittlere Schicht ist dann die Ursache der bei den Druckmessungen beobachteten Gleichgewichtsercheinungen.“ In ähnlicher Weise äußerten sich SIMON und FEHÉR. Das Verhalten des MnO_2 beim thermischen Abbau findet auf diese Weise eine korrekte Erklärung.

Nun konnten aber DRUCKER und HÜTTNER durch Röntgenaufnahmen die Existenz der festen Lösungen nicht nachweisen. Ihre Aufnahmen zeigen immer die Linien des MnO_2 und Mn_2O_3 . In neuerer Zeit ist diese Frage durch LE BLANC¹⁶ eindeutig im negativen Sinne beantwortet worden. LE BLANC findet in einem zu $\text{MnO}_{1,95}$ abgebauten MnO_2 bereits die Linien des Mn_2O_3 und weist gleichzeitig darauf hin, daß bei so verschiedenen Gittern, wie es die von MnO_2 und Mn_2O_3 , feste Lösungen überhaupt nicht erwartet werden können. Die Bildung einer neuen Phase aus übersättigten Lösungen unterliegt immer Reaktionshemmungen. Die glatte Ausscheidung erfolgt erst, nachdem Keime der neuen Phase die Hemmungen aufheben. Im Falle des MnO_2 ist das Ausscheidungsbestreben des Mn_2O_3 aus der MnO_2 -Phase so groß, daß die geringste Menge von Mn_2O_3 , entstanden beim Abbau des MnO_2 , die neue Phase sofort bildet. Umso unwahrscheinlicher ist eine nachträgliche Bildung von fester Lösung zu MnO_2 und Mn_2O_3 , wie es DRUCKER und HÜTTNER annehmen.

Somit kann man behaupten, daß das erwähnte Verhalten des MnO_2 bis heute noch nicht erklärt worden ist.

Das abnormale Verhalten des MnO_2 während des thermischen Abbaues ist aber nicht die einzige Erscheinung, die von den mit diesem Problem sich befassenden Forschern eifrig diskutiert wird. Auch die absolute Größe des Zersetzungdruckes wurde von verschiedenen Forschern verschieden hoch gefunden. Nach DRUCKER findet diese Tatsache in der mit der Darstellungsweise wechselnden Oberflächenaktivität des Präparates ihre Erklärung. Kompakte Präparate, wie sie durch Zersetzung der Nitrats erhalten werden, zeigen unter gleichen Bedingungen geringere

¹⁵ L. WÖHLER, Z. Elektrochem. **12** (1906) 784; **17** (1911) 77.

¹⁶ LE BLANC und G. WEHNER, Z. phys. Chem. A. **168** (1934) 59.

Drucke als die voluminösen, wie sie z. B. durch Fällung mit Persulfat erhalten werden. Wird das kompakte, aus Nitrat hergestellte MnO_2 in feine Verteilung gebracht, so zeigt es sofort höheren Druck.

Durch die Größe der Oberfläche lassen sich aber alle diesbezüglichen Erscheinungen nicht erklären. Es sei in diesem Zusammenhange auf einen interessanten Versuch von DRUCKER hingewiesen, bei dem ein Präparat von der Zusammensetzung $MnO_{1.85}$, vom Autor als reaktionsträge bezeichnet, im Achatmörser fein zerrieben wurde, um die Partikelchen der Substanz reaktionsfähiger zu machen. Der Erfolg blieb aus. „Durch Zerreiben kann man also nicht wieder zu einer reaktionsfähigen Oberfläche kommen“ — schließt DRUCKER. Während also beim kompakten Präparat die mechanische Behandlung zur Vergrößerung der Reaktionsfähigkeit führt, versagt dieselbe Methode bei anderen Präparaten. Auf diesen Widerspruch der DRUCKERSchen Gedankengänge weist schon SIMON (l. c.) hin. Auf die Schlußfolgerungen von SIMON und FEHÉR, die in diesem Zusammenhange gemacht werden, braucht hier nicht eingegangen zu werden, da ihr Versuch, alle diese Eigenschaften ausschließlich durch Bildung von festen Lösungen zu erklären, durch den Befund der Röntgenbilder eindeutig widerlegt ist. DRUCKER, der die verschiedenen Phänomene eingehend behandelt und außer der Bildung von festen Lösungen Oberflächenbeschaffenheit, Oberflächenentwicklung und -aktivität zur Erklärung heranzieht, gelangt zu keiner einheitlichen Auffassung und ist gezwungen, viele Fragen offen zu lassen. Man kann wohl diese beiden Phänomene von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachten, wodurch dann der Widerspruch insofern behoben wird, als man die Zerkleinerung des kompakten Präparates als eine Oberflächenvergrößerung, die Mahlung des feinen Präparates als eine Beanspruchung und Versuch zur Regenerierung bzw. Schaffung von frischer Oberflächenaktivität bei gleichbleibender Gesamtoberfläche betrachtet. Aber auch dann bleibt die DRUCKERSche Behandlung des ganzen Problems uneinheitlich, indem er verschiedene Momente, wie Bildung von festen Lösungen, Oberflächenaktivität und Diffusion zur Erklärung heranzieht und zum Teil unvollständig, indem er von zufälligen Druckwerten spricht, die „zwar reproduzierbar sind“, von Ermüdung der Oberfläche, die durch Temperaturwirkung allein nicht bewirkt werden kann, Gebrauch macht, ohne die ursächlichen Zusammenhänge näher aufgeklärt zu haben.

Zur Klärung der eben aufgeworfenen Fragen und im Zusammenhang mit Untersuchungen der Rolle des MnO_2 im Leclanchéelement wurde zunächst ein isothermer Abbau von einem Natur- und Kunstbraunstein durchgeführt. Der Kunstbraunstein wurde aus einer schwachsalpetersauren Lösung von Mangansulfat erhalten, der in der Hitze kleine Portionen von Kaliumpersulfat zugegeben wurden.

Der Abbau wurde im Tensieudimeter in der schon oft beschriebenen Weise durchgeführt. Fig. 8 gibt den Verlauf des thermischen Abbaues des Naturbraunsteins wieder.

Der isotherme Abbau des Kunstbraunsteins zeigte denselben kontinuierlichen Verlauf und es soll auf seine Wiedergabe mit Rücksicht auf die Übersichtlichkeit der Arbeit verzichtet werden.

Bemerkungen zu dem Ergebnis des isothermen Abbaues: Aus dem kontinuierlichen Verlauf der Abbaukurve ist zu ersehen, daß keine ausgezeichneten Zwischenverbindungen zwischen MnO_2 und Mn_2O_3 vorhanden sind.

Als Endprodukt des Abbaues erscheint Mn_2O_3 , wie es auch Röntgenaufnahmen bestätigten. Zur Identifizierung des Mn_2O_3 wurde ein solches speziell für diesen Zweck hergestellt.

Auf den kontinuierlichen Abfall der Druckwerte wird hingewiesen. Die gemessenen Drucke tragen den Charakter „einseitiger Gleichgewichtsdrucke“, da

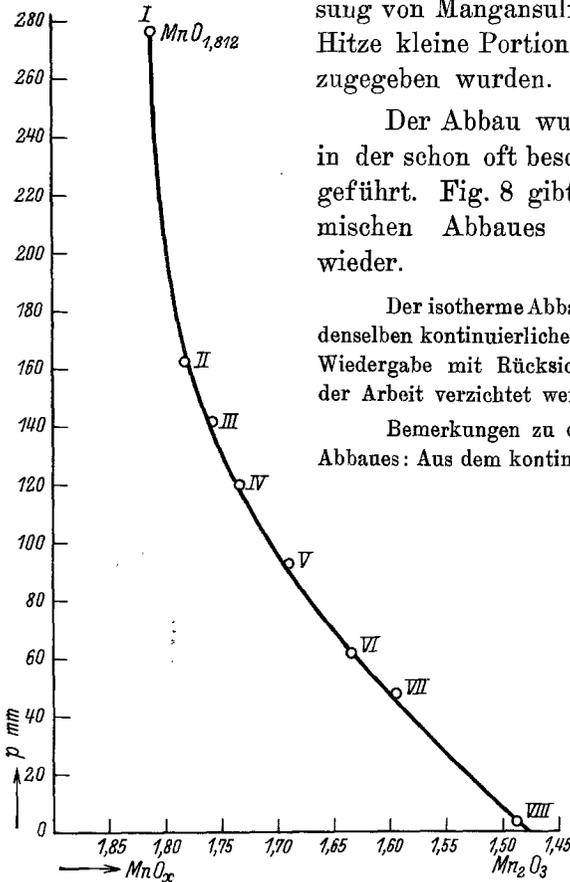


Fig. 8. Isothermer Abbau eines Java-Braunsteines (91,17% MnO_2 , Temp.: 583° C).

die Reversibilität nach unten fehlt, während ein Abpumpen um wenige Millimeter von einer weiteren Drucksteigerung begleitet ist. Der einseitige Charakter des Gasdruckes ist an die Temperatur oberhalb 480° C gebunden, unterhalb dieser ist der Druck reversibel, ein Befund, der in Einklang mit ähnlichen Feststellungen der oben erwähnten Autoren steht.

Diese Ergebnisse bestätigen im großen und ganzen die bis jetzt bekannten Erscheinungen. Der isotherme Abbau ist in dieser Vollständigkeit erstmalig durchgeführt worden.

Bevor wir zur Diskussion der gewonnenen Ergebnisse schreiten, müssen wir uns über die Bedeutung einer Erscheinung klar werden, die in unmittelbarem Zusammenhange mit der prinzipiellen Anwendungsmöglichkeit der thermodynamischen Grundsätze auf den ganzen hier untersuchten Fragenkomplex steht. Wie bereits oben erwähnt, wurde der isotherme Abbau bei einer Temperatur durchgeführt, bei der die gemessenen Drucke insofern nicht reversibel waren, als eine Temperaturerniedrigung keine entsprechende Druckerniedrigung zur Folge hatte. Die gemessenen Drucke sind auch nicht isotherm von oben erreichbar. Ein solches Verhalten der bei der Zersetzung des Braunsteins gebildeten Phasen kann die gemessenen Werte insofern bedeutungslos machen, als diese infolge von eventuell vorhandenen Hemmungen nicht Endzuständen abgelaufener Vorgänge, deren gegenseitige Beziehungen durch die Eindeutigkeit des thermischen Gleichgewichtes und endliche Zahl von charakteristischen Variablen bestimmten thermodynamischen Forderungen unterliegen, sondern zufälligen Zwischenzuständen entsprechen, deren stationärer Zustand durch uns vorläufig unbekannte spezifische Ursachen bedingt und durch eine große Zahl von Zustandsvariablen charakterisiert ist. Sollten die gemessenen Drucke keine Gleichgewichtswerte darstellen, so erübrigt sich jede Diskussion und Bemühung, den Druckabfall thermodynamisch zu deuten, überhaupt.

Die gemessenen Drucke sind reproduzierbar. Auf diese Eigenschaft weisen auch DRUCKER und MEYER und RÖTGER¹⁷ hin. Weiterhin ist der Umstand von Wichtigkeit, daß der geringsten Druckerniedrigung, bewirkt durch Abpumpen einer Gasmenge, eine weitere Drucksteigerung folgt. Daraus ist zu folgern, daß in der Richtung der Gasabgabe keine Hemmungen vorhanden sind. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß der Vorgang, der bis zu einem gewissen Teil hemmungslos abgelaufen ist, bei einem bestimmten Druck durch plötzlich eintretende Hemmung aufgehalten werden sollte.

Das einseitige Gleichgewicht kann z. B. als Folge der äußersten Instabilität der beim Zerfall des MnO_2 zuerst gebildeten reaktionsfähigen Phase betrachtet werden. Ihre Lebensdauer wird in erster Linie von der Temperatur abhängig sein. Im Einklang damit steht die bereits erwähnte Tatsache von der festgestellten Reversibilität unterhalb $480^\circ C$, während dieselbe oberhalb $480^\circ C$ verschwindet. Diese Temperaturgrenze darf nicht als mathema-

¹⁷ MEYER und RÖTGER, Z. anorg. allg. Chem. 57 (1933) 104.

tischer Wendepunkt betrachtet werden, sondern als Temperaturgebiet, in dem die Beweglichkeit der Gitterbestandteile eine meßbare Größe erreicht, wobei die Umwandlung in kürzerer Zeit vor sich geht. Daß auch oberhalb 500° C die Reversibilität nicht vollständig verschwindet, ist in der letzten Zeit von M. BLUMENTHAL¹⁸ durch Messungen nachgewiesen worden.

Wir können somit aus einem bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Druck z. B. nach der NERNSTschen Formel die Wärmetönung des Zersetzungs Vorganges berechnen, wobei die Wärmetönung der Reaktion $4\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3_{\text{instabil}} + \text{O}_2$ entspricht. Es wäre daraus zu folgern, daß sich jeweils an den während des Gleichgewichtes abspielenden entgegengesetzten Reaktionen ganz geringe Stoffmengen beteiligen, und daß die Löslichkeit von Sauerstoff in der MnO_2 -Phase sehr gering ist.

Die Frage der Einordnung des einseitigen Gleichgewichtes wurde auch von SIMON und FÉHÉR diskutiert. Sie schreiben: „es gibt aber noch ein allgemeingültiges Gleichgewichtskriterium. Für das chemische Gleichgewicht ist ausschlaggebend, daß beim stofflichen Umsatz keine Änderung der freien Energie mehr stattfindet. Diese thermodynamische Gleichgewichtsbedingung definiert nur einen Zustand; für dessen rechnerische Auswertung muß es aber gleichgültig sein, ob eine nachherige Erinnerung das System in zwei Richtungen oder nur in einer verschieben kann.“ Es ist evident, daß diese Ausführungen zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage nichts beitragen. Aus der Tatsache, daß für das Gleichgewicht die Beziehung $dF=0$ gilt, folgt noch bei weitem nicht, daß jeder Zustand eines Systems einen Gleichgewichtszustand darstellt (denn die Ausführungen können auf jeden Zustand bezogen werden).

Es wurde somit hier versucht, das abnormale Verhalten des Braunsteins während der Zersetzung in bezug auf die einseitige Beweglichkeit dem der sich normal verhaltenden Stoffe näher zu bringen und in die allgemeine Gruppe der thermodynamisch zu behandelnden Stoffe einzureihen. Für reine Stoffe aber, d. h. für solche, bei denen die partiellen molaren Eigenschaften konstant sind, verlangt die Thermodynamik konstante Beziehungen. In unserem Fall, bei konstanten Eigenschaften des Braunsteins und der neu entstandenen Phase Mn_2O_3 —Konstanz des Druckes (bei konstanter Temperatur). Dies ist aber, wie bereits erwähnt, nicht der Fall. Die Bildung fester Lösungen würde diese Forderung wegen der unter diesen Bedingungen variablen Werte der partiellen molaren Eigenschaften aufheben. Nun zeigen die Röntgenaufnahmen, daß feste Lösungen nicht gebildet werden. Wir werden deshalb jetzt auf diese Verhältnisse näher eingehen.

¹⁸ M. BLUMENTHAL, Bull. Soc. chim. France 53 (1933) 1418.

Es wurde oben der Versuch gemacht, das verschiedene Verhalten der Braunsteine auf die feinbaulichen Verschiedenheiten der einzelnen Kristallite zurückzuführen. Die Art und Anzahl der Gitterbaufehler, ihre Energiedifferenz gegenüber denselben Größen des idealen Gitterblockes bewirken einzeln und insgesamt die gemessene gegenseitigen Abweichungen.

Unterscheiden sich Bezirke eines Kristalles durch ihre energetischen Größen, so sind diese prinzipiell als verschiedene Phasen zu betrachten¹⁹. Die alleinige Tatsache ihrer Existenz zeigt, daß eine Reaktionshemmung in bezug auf den Ausgleich der Verschiedenheiten vorliegt. Das absolut betrachtet instabile Gebilde kann aber für die Dauer seiner Existenz und verschiedenen Reaktionen als stabile Phase betrachtet werden.

Bedeutet U_1 und S_1 die Energie und Entropie der einen Art und U_2 und S_2 die der anderen Art, so folgt für die freie Energie

$$\begin{aligned} F_1 &= U_1 - TS_1 \\ F_2 &= U_2 - TS_2. \end{aligned}$$

Bedeutet μ das chemische Potential eine die Phase aufbauenden Komponente, so ist der Gleichgewichtszustand durch

$$\sum_j \mu = 0$$

charakterisiert, wobei j die Molzahl einer jeden Komponente, mit der sie sich an der Reaktion beteiligt, bedeutet. Das Σ ist auf sämtliche Komponenten zu beziehen. Unter der Annahme, daß die neuentstandene Mn_2O_3 -Phase in beiden Fällen identisch ist, gilt beim Gleichgewicht

$$\begin{aligned} \text{für die Art 1:4 } \mu_{1MnO_3} &= \mu_{1Gas} + 2\mu_{Mn_2O_3} \\ \text{für die Art 2:4 } \mu_{2MnO_2} &= \mu_{2Gas} + 2\mu_{Mn_2O_3}. \end{aligned}$$

Die Differenz der chemischen Potentiale zweier MnO_2 -Stellen ist somit gleich der Differenz der chemischen Potentiale des O_2 in der Gasphase beim jeweiligen Gleichgewichtsdruck. Da aber das chemische Potential der O_2 -Phase $\mu = RT \ln p + K$, wo K die Summe sämtlicher druckunabhängigen Größen bedeutet, so resultiert für

$$4\mu_{1MnO_3} - 4\mu_{2MnO_2} = \mu_{1Gas} - \mu_{2Gas} = RT \cdot \ln \frac{p'}{p}.$$

Diese Beziehung zeigt, daß beim Vorliegen von Gitterbaufehlern verschiedener Art verschiedene Gleichgewichtsdrucke auftreten

¹⁹ Handbuch der allg. Chemie. Herausgegeben von P. WALDA, Bd. IX. Hydroxyde u. Oxyhydrate von R. FRICKE und G. F. HÜTTIG.

müssen. Gleichzeitig erlaubt diese Beziehung die Affinität der Umwandlung der energiereichen Stellen in die energieärmeren zu berechnen. Die Wärmetönung der Umwandlung würde sich aus der Differenz der Lösungswärmen berechnen lassen können. Da sich aber einzelne Gitterbaufehler nicht isolieren lassen, so wird man aus der Differenz der Lösungswärmen einen Durchschnittswert finden. Da auch die spezifischen Wärmen der einzelnen Gitterbaufehler nicht experimentell bestimmt werden können, so wird eine zahlenmäßige Angabe des Wertes $U_1 - U_2$ nicht zu erreichen sein.

Diese Rechnung ist unter der Annahme, daß die zweite Phase (Mn_2O_3) konstante Eigenschaften besitzt, durchgeführt worden, was kaum dem wirklichen Sachverhalt entspricht. Die Irreversibilität des Druckes, wie wir bereits angedeutet haben, wäre ja darauf zurückzuführen, daß das entstehende Mn_2O_3 Veränderungen unterworfen ist. Es ist zwar nicht ausgeschlossen, daß die beim Zerfall des MnO_2 entstehende Form des Mn_2O_3 immer dieselbe und von dem jeweiligen Zustande des MnO_2 unabhängig ist, doch muß es nicht generell gelten. In diesem Falle besteht beim Gleichgewicht die Beziehung

$$\begin{aligned} \sum_j \mu &= 0, \\ 4 \mu_{1MnO_2} &= 2 \mu_{1Mn_2O_3} + \mu_{1Gas}, \\ 4 \mu_{2MnO_2} &= 2 \mu_{2Mn_2O_3} + \mu_{2Gas}, \\ 4 \mu_{1MnO_2} - 4 \mu_{2MnO_2} + 2 \mu_{2Mn_2O_3} - 2 \mu_{1Mn_2O_3} &= \mu_{1Gas} - \mu_{2Gas} = RT \ln \frac{p'}{p}. \end{aligned}$$

Diese Beziehung umfaßt sämtliche Variationen. Zeigt also ein Stoff während des Abbaues keinen konstanten Druck, so sind *unter anderem* auch diese eben besprochenen Faktoren zu berücksichtigen. Versagen alle anderen Erklärungsmöglichkeiten, so bleibt uns bei der derzeitigen Kenntnis der Zusammenhänge diese einzige Erklärung übrig. Wir werden uns also die Braunsteinkristalle nicht als ideale, sondern als mit vielen Fehlstellen jeder Art behaftete Gitter vorstellen müssen. Die Zersetzung findet zuerst und mit größter Geschwindigkeit an den aktivsten, d. h. an den mit der größten „Fehlarbeit“ behafteten Stellen statt. Die Zersetzung dauert so lange, bis in der Apparatur ein Sauerstoffdruck herrscht, der dem Zersetzungsdruck einer bestimmten aktiven Stelle entspricht. Ein solcher stationärer Zustand, der den Gleichgewichtszustand der entsprechend gearteten aktiven Stelle darstellt, dauert so lange, bis eine Druckverringerung eine weitere

Zersetzung dieser aktiven Stellen und nach deren Erschöpfung der nächsten energetisch tieferliegenden Zentren verursacht, bis der neue Druck gerade dem Gleichgewichtsdruck einer bestimmten Sorte aktiver Stellen entspricht. Diese so erhaltenen Drucke werden in der Regel auf einer, in der üblichen Darstellungsart der Abszisse geeigneten Kurve liegen, deren Form von den gegenseitigen Abstufungen und der Anzahl der aktiven Stellen abhängen wird.

Wir glauben, auf diese Weise den Abfall des Sauerstoffgleichgewichtsdruckes im System $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ zumindest im Anfangsteil der Kurve auf Grund eigener und im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren einer Klärung nähergebracht zu haben. Berücksichtigt man aber den Umstand, daß die Anzahl der aktiven Stellen nur einen Bruchteil der Gesamtmasse darstellt, so wäre doch nach einem anfänglichen Abfall des Druckes eine darauffolgende Konstanz zu erwarten. Die Druckkurven zeigen zwar anfangs einen sehr schroffen Abfall, der weitere Verlauf zeigt aber eine immer noch fallende Tendenz. Wir können nicht umhin anzunehmen, daß nach dem Verschwinden der ursprünglich im Kristall vorhandenen Gitterbaufehler neue entstehen, deren energetische Verhältnisse sich allmählich denen des Idealkristalls nähern. Der Abbau geht also dermaßen vor sich, daß eine Reihe von energetisch abgestuften Gebilden von der chemischen Zusammensetzung MnO_2 sich nacheinander zersetzen. Der Braunsteinkristall verhält sich bei der Zersetzung durchwegs als ein physikalisch inhomogener Stoff, der den erwähnten thermodynamischen Forderungen daher nicht zu entsprechen braucht.

Zusammenfassung.

Es wird bewiesen, daß das verschiedentliche Verhalten der Naturbraunsteine nicht allein auf die Teilchengröße zurückzuführen ist. Es wird versucht, auch die Kristallbaufehler bei diesen Phänomenen zur Erklärung heranzuziehen. Auf deren Vorhandensein wird aus den Intensitätsverhältnissen der Röntgeninterferenzen geschlossen und durch ein Studium des isothermen Abbaues und insbesondere der Zersetzungsgeschwindigkeit der verschiedenen Arten von Naturbraunsteinen gestützt.

Wir halten es für unsere Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. HÜTTIG für sein stetes Entgegenkommen und Wohlwollen zu danken.