

Die Beziehungen zwischen Adsorptionswärmern, Oberflächenspannungen und Reaktionswärmern bei dem Reaktionstypus $A \text{ starr} + B \text{ gasförmig} \rightleftharpoons AB \text{ starr}$.

Von
G. F. Hüttig.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 4. Oktober 1954.)

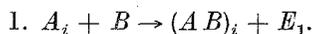
Wird die gesamte Energietönung eines Vorganges vom Typus $A \text{ starr} + B \text{ gasförmig} \rightarrow AB \text{ starr}$ mit E_1 bezeichnet, die Energie der Chemoadsorption von B an AB mit E_2 , die der Oberflächenspannung entsprechende, auf 1 Mol sich beziehende Oberflächenarbeit bei der Phase A mit E_3 und bei der Phase AB mit E_4 , so besteht die Beziehung $E_1 + E_3 - E_2 - E_4 = 0$. Der isotherme Abbau nach der *Gibbs*schen Funktion kann nur stattfinden, wenn E_3 vergleichsweise sehr groß (unendlich) ist, derjenige nach der *Langmuir*schen Funktion, wenn E_3 sehr klein (Null) ist.

Wir betrachten eine Reaktion vom Typus $A \text{ starr} + B \text{ gasförmig} \rightleftharpoons AB \text{ starr}$. Wir schränken einstweilen die Betrachtung auf einen im klassischen Sinne ideal verlaufenden Vorgang ein; das bedeutet, daß der Vorgang streng stöchiometrisch verläuft und daß demnach bei allen Zuständen und Geschehen nur feste Phasen nonvarianter Zusammensetzung vorliegen. Ein Beispiel, das diesen Forderungen ausreichend entspricht, ist etwa $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$.

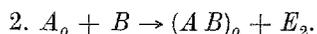
An einer festen Phase müssen wir unterscheiden zwischen den im Kristall-Inneren befindlichen „Innen-Molekülen“ und den in Berührung mit der Gasphase stehenden „Oberflächenmolekülen“. Wir wollen dies symbolisch so zum Ausdruck bringen, daß wir in der starren Phase A unterscheiden zwischen $A_i =$ Innenmolekülen und $A_o =$ Oberflächenmolekülen und in gleicher Weise bezüglich der starren Phase AB unterscheiden zwischen Molekülen im Zustand $(AB)_i$ und $(AB)_o$.

Um die Durchsichtigkeit der Darlegungen nicht zu belasten, sollen sämtliche Vorgänge und Zustände bei tiefen Temperaturen betrachtet werden. Wir ersparen uns auf diese Weise bei einer Energietönung (= E) zu unterscheiden zwischen freier und gesamter Energie. Die im nachfolgenden unterstellten Werte für E sind also auch gleichzeitig die chemischen Affinitäten des betreffenden Vorganges.

Wir wollen im nachfolgenden fünf Vorgänge und deren Energietönungen anschreiben. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird man sich — wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist — jeden dieser Vorgänge bei dem gleichen konstanten Druck ausgeführt vorstellen müssen.



Da in einem nicht allzu dispersen System praktisch nur A_i -Moleküle vorhanden sind, so wird E_1 jene Energie sein, welche man beispielsweise bei dem normalen, zu einer dreidimensionalen stöchiometrischen Verbindung führenden Ablauf im Kalorimeter beobachten kann. In allen Fällen soll die Energietönung auf eine Substanzmenge bezogen werden, welche 1 Mol von A entspricht.



E_2 ist also jene auf 1 Mol bezogene Energie, welche nach außen abgegeben wird, wenn von einem in der Oberfläche liegenden A_o -Molekül ein Molekül chemoadsorbiert wird. Die Ermittlung des Wertes E_2 aus Adsorptionsisothermen und deren Veränderungen mit der Temperatur und infolge von Alterung war bei uns in den letzten Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen¹.

Sicher ist, daß für thermodynamisch stabile Phasen gelten muß

$$E_2 > E_1.$$

Diese Aussage hat den Rang eines Naturgesetzes, ähnlich wie es feststeht, daß die Bildung einer niederen stabilen Additionsverbindung eine höhere Bildungswärme besitzen muß, als die Bildung von nächsthöheren Additionsverbindungen.

Für den *speziellen Fall*, daß der feste Stoff A ein ideales Ionengitter hat, läßt sich nicht nur formal unterstellen, daß $E_1 = E_2$ vermindert um die Gitterdehnungsarbeit sein muß, sondern es lassen sich die Werte hierfür (also auch von E_2) aus rein chemischen Daten unter Benutzung des *Bornschen* Vorstellungskreises berechnen¹.

¹ Vgl. z. B.: *G. F. Hüttig*, *Mh. Chem.* 85, 98 (1954), S. 107f., ferner die Diplomarbeiten von *E. Lanzner* bzw. *A. Sonntag*, Technische Hochschule Graz (1954). Die Veröffentlichung von umfassenden systematischen Versuchsreihen, welche *E. Härtl* beobachtet hat, wird vorbereitet.

3. $A_o \rightarrow A_i + E_3$.

Hier ist E_3 jene Energie, welche nach außen abgegeben wird, wenn 1 Mol Oberflächenmoleküle A_o in den Zustand der Innenmoleküle A_i übergeht. Man sieht, daß E_3 identisch ist mit der Oberflächenarbeit = O (bzw. mit der damit im Zahlenwert gleichen Oberflächenspannung), nur daß sich E_3 auf die Menge von 1 Mol und die spezifische Oberflächenarbeit auf jene Anzahl Moleküle A_o bezieht, welche die Oberfläche von 1 cm² bilden.

Für die Bestimmung der Oberflächenarbeit wurden verschiedene experimentelle und rechnerische Methoden angegeben (*Tammann*, *Orowan*, *Fricke*² und viele andere), welche aber vielfach wenig befriedigende Übereinstimmung in den Ergebnissen liefern. Ein weiteres Problem ist es, wie die für 1 cm² erhaltenen Daten auf 1 Mol umzurechnen sind; denn nur so kann der Anschluß an die chemischen Daten gewonnen werden. Vor allem hat sich *R. Fricke* auf dem Wege über Kristallgitterbetrachtungen mit diesem Problem beschäftigt. Einfacher und durchaus sinnvoll ist es, die folgende Umrechnungsformel zu benutzen:

$$E_3 = O \cdot L \cdot \left(\frac{M}{LD} \right)^{2/3}.$$

Hierin bedeutet O die Oberflächenarbeit/cm², L die *Loschmidtsche* Zahl, M das Molekulargewicht des Stoffes und D seine Dichte.

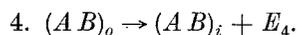
Der feste und der flüssige Zustand sind (im Gegensatz zu dem gasförmigen Zustand) dadurch definiert, daß E_3 einen positiven Wert hat. Bei harten Stoffen ist E_3 groß, bei Gelen ist es klein.

Die Größe des Wertes E_3 ist auch maßgeblich dafür, ob sich der Vorgang A starr + B gasförmig $\rightarrow A B$ starr mehr dem idealen klassischen Verlauf oder seinem Gegenteil nähert. In einer früheren Mitteilung³ haben wir in bezug auf die Abbauiotherme für den ersteren Fall die *Gibbssche* Funktion, für den gegenteiligen Fall die *Langmuirsche* Funktion als zuständig postuliert. Für die dazwischen liegenden Systeme wurde eine Gleichung aufgestellt (ebenda, S. 115f.), in welche ein Exponent α eingeführt wurde, dessen zwischen 0 und 1 liegender Wert dem Ausmaß der Annäherung an den einen bzw. den anderen Grenzfall Rechnung trägt. Dieser Wert für α war dort empirisch zu ermittelnde Konstante, welche den realen Beobachtungen Rechnung trägt. Ihre naturwissenschaftliche Sinngebung erhält sie durch den Umstand, daß α eine eindeutige Funktion von E_3 ist. Für die Grenzfälle gilt, daß bei $E_3 = \infty$ das $\alpha = 0$ wird (*Gibbssche* Funktion) und bei $E_3 = 0$ das $\alpha = 1$ ist (*Langmuirsche* Funktion).

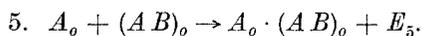
² *R. Fricke*, *Naturwiss.* **31**, 469 (1943); **30**, H. 36 (1942).

³ *G. F. Hüttig*, loc. cit., S. 110.

In der komplexchemischen Betrachtungsweise stellt ein Innenmolekül einen Zustand dar, bei welchem sämtliche Koordinationsstellen chemisch abgesättigt sind, wohingegen bei einem Oberflächenmolekül die letzte (im allgemeinen die sechste) Koordinationsstelle unbesetzt ist. Die Energie E_3 ist in diesem Vorstellungskreis jene Energiemenge, welche bei der Besetzung der letzten freien Koordinationsstelle durch ein gleichartiges Molekül frei wird. In einer früheren Mitteilung⁴ wurde am Beispiel des Kupfers gezeigt, daß E_3 in erster Näherung ein Sechstel der Sublimationswärme beträgt. Analoge Darlegungen wurden auch in bezug auf die Kanten- und Eckatome vorgenommen und auch Beispiele aus der reinen Komplexchemie herangezogen.



In der gleichen Weise, wie E_3 die auf 1 Mol bezogene Oberflächenarbeit der festen Phase A ist, ist E_4 die auf 1 Mol bezogene Oberflächenarbeit der festen Phase AB .



Diese Gleichung betrifft den Vorgang des „Zusammenwachsens“ der festen Phase A mit der festen Phase AB an ihren Oberflächen. Der Wert E_5 wird in den meisten Fällen Null bzw. negativ sein. („Die beiden festen Phasen benetzen sich gegenseitig nicht.“) Das bedeutet, daß ein solcher Vorgang selbsttätig nicht stattfindet, sondern daß sogar im Gegenteil dort, wo eine solche Phasengrenzfläche entsteht (wie etwa im Verlauf eines Abbaues), diese nur einen Zwischenzustand darstellt, der sich mit der Zeit „entzahlt“. Ist jedoch E_5 sowohl größer als E_3 wie auch E_4 , so resultiert eine feste Lösung zwischen A und AB .

Die in den vorangehenden fünf Gleichungen auftretenden Energiegrößen legen sich gegenseitig teilweise fest und bestimmen die Richtung, in welcher der Vorgang $A_{st} + B_{gf} \rightleftharpoons AB_{st}$ stattfindet. Die markantesten Merkmale seien im nachfolgenden kurz umrissen.

Aus der Differenz der Gl. (2) — (1) und Einsetzen der aus den Gl. (3) bzw. (4) errechneten Ausdrücke für E_3 bzw. E_4 ergibt sich die Beziehung

$$E_1 + E_3 - E_2 - E_4 = 0. \quad (I)$$

Es ist also grundsätzlich möglich, aus drei bekannten E -Werten den vierten zu errechnen.

Die Bildung der dreidimensionalen chemischen Verbindung kann nur stattfinden, wenn E_1 positiv ist, wenn also der Ausdruck $(E_2 + E_4 - E_3)$

⁴ W. E. Kingston und G. F. Hüttig, The Physics of Powder Metallurgy, S. 8f. New York: Mc Graw-Hill Book Company. 1951.

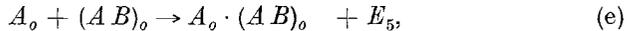
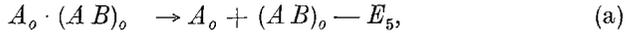
positiv ist. Man sieht also, daß die Energie der Bildung der Oberflächenmoleküle $(AB)_o$ und deren Tendenz, in Innenmoleküle $(AB)_i$ überzugehen, die Verbindungsbildung fördert, wohingegen das Bestreben der Phase A , aus Oberflächenmolekülen A_o Innenmoleküle A_i zu machen, die Verbindungsbildung behindert.

Im Gleichgewicht ist $E_1 = 0$, es gilt also hier

$$E_2 + E_4 - E_3 + 0. \quad (\text{II})$$

Der Ablauf der Gesamtreaktion A starr + B gasförmig $\rightarrow AB$ starr + E_1 geht so vor sich, daß die Phasengrenzfläche zwischen A und AB den festen Bodenkörper durchschreitet, indem sie vor sich die Phase A hat und hinter sich die fertig gebildete Phase AB hinterläßt. Der sich periodisch wiederholende Gesamtvorgang läßt sich als die Summation der folgenden Teilvorgänge verstehen:

Ein Molekül B addiert sich an die in der Phasengrenzfläche liegenden Verzahnung $A_o \cdot (AB)_o$ an. Das ergibt die Teilvorgänge



also insgesamt:

