

Der Reaktionstypus A starr + B gasförmig $\rightleftharpoons AB$ starr.

(Zweite Mitteilung¹.)

Von

Gustav F. Hüttig.

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

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Dezember 1953.)

IV. Pseudo-Gleichgewichte und deren Wandlung in der Richtung gegen endgültige thermodynamische Gleichgewichte (Alterungsvorgänge).

1. Pseudogleichgewichte.

In dem vorangehenden Kapitel III¹ haben wir den Gleichgewichtsdruck p in Abhängigkeit von der analytisch-chemischen Bruttozusammensetzung n des Bodenkörpers behandelt. Alle die dort getroffenen Aussagen über Gleichgewichtsdrucke erheben Anspruch darauf, daß für sie die im Kapitel I dargelegte klassische Betrachtungsweise, insbesondere auch die dort im Abschnitt I aufgenommenen Relationen Gültigkeit haben. Diese Beziehungen gelten unabhängig davon, ob sich der feste Bodenkörper im stabilen Zustand eines Minimums an freier Energie befindet und damit keiner Wandlungen mit der Zeit („Alterungen“) mehr fähig ist, oder ob das Gegenteil zutrifft. Eine anschauliche Analogie hierzu ist durch den Hinweis gegeben, daß die Sättigungsdampfdrucke etwa des Wassers und des Benzols in der gleichen Weise thermodynamisch ausgewertet werden können, obgleich sich das flüssige Wasser, hingegen aber nicht das Benzol, im thermodynamisch stabilen Zustand befindet.

Trotzdem müssen wir uns — besonders auf dem von uns hier zu behandelnden Gebiete — vor Augen halten, daß der sich einstellende Gleichgewichtsdruck bei dem Vorliegen instabiler (also aktiver, das heißt durch einen Überschuß an freier Energie charakterisierter) Zustände im festen Bodenkörper ein völlig anderer sein kann, als der Gleichgewichts-

¹ 1. Mitt.: Mh. Chem. 85, 98 (1954).

druck, der sich über dem Bodenkörper von der gleichen analytisch-chemischen Zusammensetzung, jedoch im stabilen (das heißt im Minimum an freier Energie befindlichen) Zustand einstellt. Um hier eine Unterscheidung zu treffen, wollen wir den letzteren Druck als den „endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdruck“ = p bezeichnen und ihn den sich über aktivierten Phasen einstellenden „Pseudogleichgewichtsdruck“ = p' gegenüberstellen.

Wenn also für eine Reaktion, bei welcher sowohl die starren Ausgangsstoffe, wie auch die entstehenden Stoffe nur in ihren stabilen Zuständen vorliegen, die Beziehung

$$F = n R T \ln (p/P)$$

gelten muß (vgl. Kap. I, Abschn. 1), so werden hiervon Abweichungen auftreten, wenn an der Gleichgewichtsausbildung auch aktive Phasen beteiligt sind, in welchem Falle dann gelten muß:

$$F' = F + F_{AB} - F_A = n R T \ln (p'/P),$$

wobei F_{AB} bedeutet den (im Vergleich zum stabilen Zustand) im Gleichgewicht vorhandenen Mehrgehalt an freier Energie der Phase AB und F_A den Mehrgehalt an freier Energie der Phase A . Für manche Zwecke ist es anschaulicher, diesen Sachverhalt in die Form

$$F_{AB} - F_A = n R T \ln (p'/p)$$

zu kleiden.

Rein qualitativ können wir also voraussagen, daß im Vergleich zu einem nur aus stabilen Phasen aufgebauten Gleichgewichtssystem jede Aktivität der Phase AB zu einem Gleichgewichtszustand $p' > p$, hingegen jede Aktivität der Phase A eine Einstellung $p' < p$ bewirkt und nur, wenn die beiden Phasen im gleichen Ausmaße aktiviert sind, wenn also $F_{AB} = F_A$ ist, ist der Wert des sich einstellenden Pseudogleichgewichtsdruckes p' gleich dem endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdruck p .

Praktisch ist wohl der häufigste Fall der, daß dem *Abbau* eine stabile Phase wie beispielsweise natürlicher Kalzit oder Magnesit zugeführt wird (also $F_{AB} = 0$) und daß im Abbau aktive, vielfach sehr langlebige Zustände der Phase A entstehen (also $F_A =$ sehr groß), so daß die zur Beobachtung gelangenden Pseudogleichgewichtsdrucke wesentlich tiefer als die endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdrucke liegen müssen. Ein Zahlenbeispiel mag hierüber eine anschaulichere Vorstellung geben: Auf Grund von direkten kalorimetrischen Messungen² wurde beispielsweise gefunden, daß ein bei 550° C aus Zillertaler Magnesit entstandenes MgO pro 1 Mol um etwa 6200 cal an Energie mehr enthalten kann, als das stabile (hochgeglühte) MgO und daß dieser Mehrgehalt

² G. F. Hüttig, F. v. Kahler und G. Meyenburg, Kolloid-Z. 124, 160 (1951).

selbst dann nicht wesentlich abnimmt, wenn man dieses aktive Magnesiumoxyd wochenlang bei 550° (und auch höher) hält. Wenn man die gesamte Energie gleich der freien Energie setzt, was größenordnungsmäßig sicher zutrifft, so ergibt sich in unsere obige Gleichung eingesetzt,

$$-6200 = 1,985 \cdot (550 + 273) \cdot 2,303 \log (p'/p),$$

$$\underline{p'/p = 0,023.}$$

Das bedeutet, daß in einem solchen Falle der manometrisch beobachtete Pseudogleichgewichtsdruck nur etwa ein Vierzigstel des endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdruckes sein kann. In der Tat verzeichnet die Literatur beobachtete Zersetzungsdrucke, die teilweise einen noch kleineren Bruchteil angeben³.

Diskrepanzen, welche in der entgegengesetzten Richtung liegen, treten dann auf, wenn man dem *Aufbau* eine stabile Phase, wie beispielsweise ein hochgeglühtes Oxyd des Magnesiums oder Kalziums oder Zinks, zuführt (also $F_A = 0$ ist) und etwa durch Zuführung von CO_2 unter Druck versucht, das Karbonat zu bilden. Die Schwierigkeiten, welche hier beispielsweise bei der Umwandlung von MgO in MgCO_3 auftreten, lassen sich so verstehen, daß auch das MgCO_3 sich primär nur in einem hochaktiven Zustande bilden kann ($F_{AB} =$ sehr groß), dem sehr hohe Pseudogleichgewichtsdrucke entsprechen, die zunächst einmal bei der Bildung des MgCO_3 aufgebracht werden müssen (vgl. Kap. V, Abschn. 2). Schwierigkeiten dieser Art sind in der präparativen Chemie wohl bekannt⁴.

Als Pseudogleichgewicht muß schließlich auch die Einstellung des Druckes bei den klassischen, der *Gibbsschen* Funktion gehorchenden Systemen (vgl. Kap. III) angesprochen werden, indem dort lediglich der hochaktive Zustand, in welchem sich die Moleküle der Phase AB bzw. A befinden, den beobachteten Gleichgewichtsdruck bestimmen. Die hier zutreffende Stellungnahme kann wohl nur die sein, daß es sich fraglos in der Phasengrenzfläche starr/starr um hohe Werte F_{AB} und F_A handelt, daß aber immer gelten muß $F_{AB} = F_A$ und der beobachtete Pseudogleichgewichtsdruck ebenso groß ist, wie der endgültige thermodynamische Gleichgewichtsdruck, der etwa nach der „molekularen Entzahnung“ der beiden Phasen seine Herrschaft antritt. Will man den wirklich endgültigen thermodynamischen Gleichgewichtsdruck direkt experimentell erfassen, so bleibt nichts anderes übrig, als daß man ausprobiert, wie hoch der B -Druck über einem *Gemisch* von A und AB genommen werden muß, damit keinerlei Veränderung in dem Boden-

³ Vgl. die diesbezügliche Zusammenstellung bei *E. Cremer* und *F. Gatt*, Radex-Rundschau 1949, 144.

⁴ Vgl. z. B. *G. F. Hüttig*, *A. Zörner* und *O. Hnevkovsky*, Über die Darstellung von neutralem ZnCO_3 . Mh. Chem. 72, 31 (1938).

körper eintritt. — Die Vorstellung, daß hier innerhalb der verzahnten Phasengrenzfläche $F_{AB} = F_A$ sein muß, gründet sich auf die Überlegung, daß immer eine gewisse Arbeit aufgebracht werden muß, um im Verlaufe des Abbaues ein gewöhnliches AB -Molekül zu einem Grenzflächenmolekül zu machen, worauf dann nach erfolgter Reaktion dieser Arbeitsaufwand wieder zurückgewonnen wird, wenn nämlich bei weiter fortschreitender Reaktion das in der Grenzfläche liegende Molekül A wieder zu einem gewöhnlichen Molekül wird. Letzten Endes bedeutet der relativ energiereiche Zustand der Phasengrenzfläche nur eine Verringerung der Aktivierungswärme des Vorganges, aber keine die Lage des Gleichgewichtes beeinflussende Energie.

Es ist schließlich notwendig anzunehmen, daß die für die Teilnahme an der Gleichgewichtseinstellung maßgebliche Aktivität der starren Phasen durch adsorptive Anlagerung verändert werden kann, und zwar um so mehr, je dichter der Belag, also je höher der Gasdruck ist⁵. Dieser Umstand kann mit dazu beitragen, daß bei einer Einstellung von oben andere Aktivitäten angetroffen werden, wie bei einer Einstellung von unten, und daß auch ein Einfluß auf die Abhängigkeit des beobachteten Enddruckes von dem relativen oder absoluten Volumen der Gasphase in Erscheinung tritt. Bei der hier angedeuteten Phänomenologie wird man allerdings sehr sorgfältig wägen müssen, inwieweit hier Pseudogleichgewichte zur Diskussion stehen oder aber es sich gar nicht um solche, sondern um Reaktionshemmungen (wie z. B. sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeiten, vgl. Kap. V) handelt⁶.

2. Alterungsvorgänge.

Die vorangehenden Darlegungen über Pseudogleichgewichte setzen voraus, daß sie einer thermodynamisch reversiblen Betrachtungsweise zugänglich sind, daß sie also ohne Änderung der Entropie verlaufen. Etwaige Alterungsvorgänge sollen im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Druckeinstellung so langsam verlaufen, daß sie außerhalb des Rahmens der bisherigen Betrachtung fallen.

Bei den nachfolgenden Ausführungen werden die Alterungsvorgänge mit berücksichtigt. Wir wollen darunter alle diejenigen Vorgänge verstehen, welche sich früher oder später ereignen müssen und als eine Verminderung der Differenz ($F' - F$) energetisch beschrieben werden können. Wir wollen auf dem vorliegenden Gebiete die folgenden Arten von Alterungsvorgängen unterscheiden.

⁵ Vgl. hierzu *H. Forestier, J. Maurer, J. P. Kiehl* und *P. Stahl*, I. Plansee Seminar „De re Metallica“, S. 8. Metallwerk Plansee, Reutte (Tirol). 1953. — *H. Forestier* und *J. P. Kiehl*, C. r. acad. sci., Paris **230**, 2288 (1950). — *J. P. Kiehl*, *ibid.* **234**, 943 (1952).

⁶ *E. Cremer* und *K. Allgeuer*, Radex-Rundschau **1953**, 54.

A. Die *molekulare Entzahnung* der Phasen AB und A . Dieser Vorgang ist bereits in Kap. II beschrieben worden. Da hier die Differenz ($F' - F$) sehr klein (praktisch gleich Null) ist, so wird sich dieser Vorgang praktisch auch nicht auf eine Veränderung des zugehörigen Gleichgewichtsdruckes auswirken. Wohl aber können sich in einem Bodenkörper mit relativ großer Phasenentwicklung seine strukturempfindlichen Eigenschaften merklich ändern.

B. Die *Entmischungserscheinungen*. Wir haben im Kap. III bei verschiedenen Abbauisothermen gesehen, daß Bodenkörper mit variabler Zusammensetzung auftreten können. Hierbei kann der Bodenkörper in Gebiete einer Übersättigung kommen, welche sich mit der Zeit (im allgemeinen um so rascher, je höher der Grad der Übersättigung ist) in zwei verschiedene Phasen entmischen.

C. Das *Ausheilen von Phasen*. Als Regel kann man damit rechnen, daß sich jede im Abbau oder Aufbau bildende Phase zunächst in aktiven Zuständen (amorph, Gitterbaufehler, hoher Dispersitätsgrad u. a.) entsteht, deren Fehler — insofern diese nicht dem thermischen Gleichgewicht entsprechen — mit der Zeit ausgeheilt werden.

Im nachfolgenden Abschnitt sind die Wandlungen beschrieben, welche die festen Phasen eines Bodenkörpers im Verlauf eines Abbaues erleiden, der so geführt wird, daß der Verlauf auch durch Alterungserscheinungen bestimmt wird.

3. Die Wandlungen der festen Phasen im Verlauf eines Abbaues.

Auf Grund der Gesamtheit des derzeit vorliegenden Beobachtungsmaterials können die Wandlungen der festen Phasen im Verlauf eines Abbaues in die folgenden zeitlich aufeinanderfolgenden Perioden eingeteilt werden:

- a) Periode der *ersten homogenen Umwandlung*. Das Ausgangsprodukt AB gibt bei kontinuierlich abfallendem Gleichgewichtsdruck etwas von seinem Gehalt an B an die Gasphase ab. Bei kristallisierten Stoffen ändert diese Abgabe das Röntgenbild nicht wesentlich. Es liegt eine einzige homogene Phase vor, deren Gehalt an B während dieser Periode kontinuierlich immer mehr unterhalb den von der stöchiometrischen Zusammensetzung gegebenen Wert sinkt. Beispielsweise scheint es bei dem System CaO/CO_2 möglich zu sein, bis zu 12% des ursprünglich in dem Bodenkörper vorhandenen CO_2 zu entziehen, ohne daß das Vorhandensein von CaO röntgenoskopisch nachweisbar wird. —
- b) Periode der *Entmischung in zwei feste Phasen*. In der vorangehenden Periode liegt ein Zustand vor, der rein formal als eine feste Lösung des Stoffes A in dem Stoffe AB beschrieben werden kann. Im Verlaufe des Abbauvorganges kann es zu einer Sättigung (entsprechend einer

Bruttoformel AB_x , wobei $x < 1$ ist) und dann zu einer Übersättigung kommen. Das Ausmaß der Übersättigung, welches zu einer Entmischung erforderlich ist, dürfte gegenüber äußeren Umständen und insbesondere gegenüber Verunreinigungen empfindlich sein. Jedenfalls kann als nächster Vorgang eine Disproportionierung in zwei Phasen von der Zusammensetzung AB_x und AB_y eintreten (wobei $y < x$ und $y > 0$ ist). Entsprechend dem *Hedvallschen* Prinzip ist von einem in einer solchen Umwandlung begriffenen System eine gesteigerte Reaktivität zu erwarten. — c) Periode des *Abbaues* mit *zwei festen Phasen*. Würde hier die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes nur von den in den Phasengrenzflächen liegenden Molekülen abhängen, dann würde sich auch die Zusammensetzung AB_x und AB_y nicht ändern und die beobachteten Gleichgewichtsdrucke müßten konstant sein. Ansonsten muß mit einem schwachen Absinken des Wertes x bzw. des beobachteten Gleichgewichtsdruckes und vielleicht einem schwachen Ansteigen des Wertes y gerechnet werden. — d) Periode der *zweiten homogenen Umwandlung*. Sobald die Phase AB_x infolge des Abbaues aufgebracht wird, setzt der einphasige Abbau von AB_y ein, in dessen Verlauf y kontinuierlich auf den Wert Null absinkt. Die Gleichgewichtsdrucke werden allmählich sehr klein. Es ist ja auch allgemein bekannt, daß bei der thermischen Zersetzung die letzten Gasreste in dem Abbauprodukt sehr hartnäckig festgehalten werden. — e) Periode der *Ausheilung der Gitterbaufehler*. Die nach der praktisch vollständigen Entgasung vorliegende feste Phase kann infolge eines hohen Dispersitätsgrades und infolge von Störungen des Kristallgitters und der Mosaikstruktur noch sehr aktiv sein. Dieser Zustand trägt noch individuelle Merkmale der Vorgeschichte (Erinnerungsvermögen der festen Materie) und räumt den präparativen Variationsmöglichkeiten ein großes Gebiet ein. Wird das Abbauprodukt bei der isothermen Zersetzungstemperatur belassen, so tritt eine Ausheilung der Gitterbaufehler oder allgemeiner ein Zurückgehen der Aktivität ein, bis schließlich der stabile Endzustand erreicht ist. Auch in dieser Periode einer Umgruppierung der Gitterbausteine kann ein *Hedvall-Effekt* in Erscheinung treten.

Das oben dargelegte Schema gilt für den allgemeinsten Fall, also dort, wo α von Null und von 1 verschieden ist. Wenn $\alpha = 0$ ist, wenn also ein ideales klassisches System vorliegt, dann wird der Vorgang *nur* aus der Periode c bestehen, wobei x der strengen stöchiometrischen Zusammensetzung des Stoffes AB entspricht und $y = 0$ ist. Im allgemeinen wird sich aber auch hier (wenn die Abbautemperaturen nicht nahe an den Schmelzpunkten liegen) eine Periode e anschließen. — Bei Systemen, welche durch ein $\alpha = 1$ gekennzeichnet sind, wird nur eine Periode a zur Beobachtung gelangen, welche kontinuierlich und ohne nachweislichen Umbruch in die Periode d übergeht. Die Diskussion

dieser beiden Grenzfälle läßt auch erkennen, in welcher Weise die einzelnen Perioden hervor- bzw. zurücktreten werden, wenn sich die Werte von α von Null gegen 1 bewegen.

Von Interesse ist es auch festzustellen, in welcher Weise sich einige markante Eigenschaften des Bodenkörpers im Verlauf eines isothermen Abbaues verändern, zumal dies auch ein wichtiger Schlüssel für die Aufstellung des vorangehenden Schemas ist⁷. Umfassende Untersuchungen liegen diesbezüglich in dem System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ vor⁸, wo allerdings der Abbau nicht isotherm, sondern isobar durchgeführt

wurde (Abb. 1). Die jungen Präparate dieses Systems sind durch ein α gekennzeichnet, das nahe an 1 liegt, wohingegen für die geologisch gealterten Präparate, wie z. B. das Mineral Nadeleisenerz ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$), der α -Wert relativ näher an Null liegt.

Das in dem vorliegenden Abschnitt aufgestellte allgemeine Schema für den Verlauf eines Abbaues ist eine statistische Verwertung der Gesamtheit der derzeitigen Erfahrungen. Es wäre für den hier interessierenden Reaktionstypus dringend notwendig,

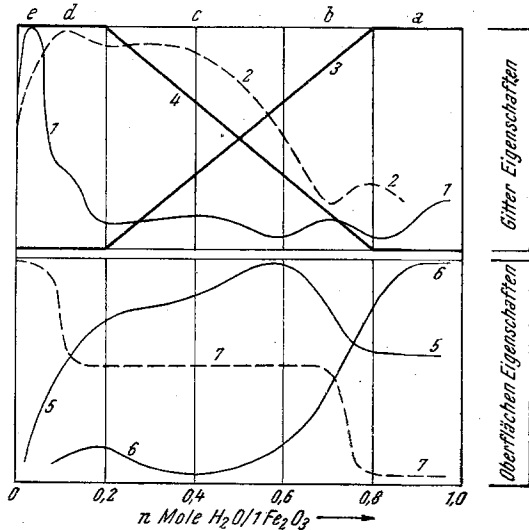


Abb. 1. Veränderungen einiger Eigenschaftswerte im Verlaufe der Entwässerung des Nadeleisenerzes $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Die Differenz des höchsten und des niedrigsten Eigenschaftswertes, der im Verlauf eines Abbaues beobachtet wird, ist für alle Eigenschaften durch die gleiche Ordinatenlänge abgebildet.

Gittereigenschaften:

- Kurve 1: Logarithmus der magnetischen Suszeptibilität.
- Kurve 2: Scheinbares Molvolumen des $\text{Fe}_2\text{O}_3 = m$, aus den pyknometrisch bestimmten Dichten errechnet nach $m = (Mv - Mv_0 \cdot n) (1 - n)$, wobei Mv = Molekularvolumen des betreffenden Präparats, Mv_0 = Molekularvolumen des Nadeleisenerzes.
- Kurven 3 und 4: Intensitäten der Linien des Röntgenogrammes von AB bzw. von B . Die in der Abbildung eingezeichneten Kurven sind schematisch durch Analogiebildung mit den Ergebnissen an anderen Systemen eingezeichnet.

Oberflächeneigenschaften:

- Kurve 5: Sorptionskapazität gegenüber Methanoldampf.
- Kurve 6: Sorptionskapazität gegenüber gelöstem Kongorot (und ähnlich S. Fuchsin).
- Kurve 7: Verschiebungen der Farbe gemäß dem Ostwaldschen Farbatlas.

⁷ Vgl. Handbuch der Katalyse, Bd. VI, loc. cit., S. 510.

⁸ Vgl. die Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur in R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrat, S. 569. Leipzig: Akad. Verlags-Ges. 1937.

ein in jeder Beziehung einwandfreies Schulbeispiel zu schaffen, bei dem der isotherme Verlauf auch durch sorgfältige Röntgenaufnahmen verfolgt wird und eine Reihe von Unsicherheiten vermieden wird. Zu den letzteren gehört die Gefahr, daß der Bodenkörper in einem Zustand vorliegt und untersucht wird, der kinetisch inhomogen ist. Wir wollen darunter die Erscheinung verstehen, daß namentlich bei Verwendung relativ großer, geballter Einwaagen, die der Einwirkung der Wärme zunächst ausgesetzten Randbezirke in ihrem Abbau bis zu wesentlich späteren Lebensperioden vorgeschritten sind, als das Innere. Auch wäre zu bedenken, daß es sich in diesen Fällen meist um die Beobachtung von Pseudogleichgewichten handelt, welche bei längerer Reaktionsdauer und Unterbrechungen des Reaktionsablaufes sich (beispielsweise durch Entzahnungen in den Phasengrenzflächen u. a.) in unkontrollierbarer Weise ändern können.

In der angegebenen Richtung haben die letzten Jahre zum Teil sehr wertvolle Beiträge gebracht. Wir heben hervor die Untersuchungen von *Haul*⁹ und Mitarbeitern über die thermische Zersetzung von Dolomit, welche auch röntgenoskopisch¹⁰ und durch differentielle thermische Analyse¹¹ verfolgt wurde, die Mitteilungsreihe von *Gregg* und *Willing*¹² über die Dehydratation von Gips, welche durch Adsorptionsmessungen und Messungen des spezifischen Gewichtes, des Sedimentationsvolumens und des Schüttgewichtes charakterisiert wurde. Elektronenmikroskopische Beobachtungen liegen vor von *Beischer*¹³ und *H. Kedesky*¹⁴ und Beobachtungen auf der Heizbank von *Brandstätter* und *Breuer*¹⁵. Es wurden ferner beschrieben die Zwischenprodukte, welche sich bilden bei der thermischen Zersetzung von KClO_4 ¹⁶, von PbCO_3 ¹⁷, von Vanadinoxyden¹⁸, von Pyrit¹⁹, von verschiedenen Dehydratationen²⁰, von Thoriumoxalat²¹,

⁹ *R. A. W. Haul* und *H. Herpbek*, Amer. Mineralogist **37**, 166 (1952) und die dort zitierten vorangegangenen Mitteilungen.

¹⁰ *H. G. F. Wilsdorf* und *R. A. W. Haul*, Nature **167**, 945 (1951).

¹¹ *R. A. W. Haul* und *H. Herpbek*, Naturwiss. **38**, 283 (1951).

¹² *S. J. Gregg* und *E. G. J. Willing*, 4. Mitt.: J. Chem. Soc. London **1951**, 2921.

¹³ *D. Beischer*, Z. Elektrochem. **49**, 479 (1943).

¹⁴ *H. Kedesky*, Ber. dtsh. keram. Ges. **24**, 201 (1943).

¹⁵ *M. Brandstätter* und *G. Breuer*, Scientia pharmaceut. **19**, 90 (1951).

¹⁶ *A. Glasner* und *A. E. Simchen*, Bull. soc. chim. France, Mém. (5) **18**, 233 (1951).

¹⁷ *A. Nicol*, C. r. acad. sci., Paris **226**, 670 (1948).

¹⁸ *W. Klemm*, Angew. Chem., Abt. A **59**, 164 (1947).

¹⁹ *G.-M. Schwab* und *A. Karatzas*, Kolloid-Z: **106**, 126 (1944).

²⁰ *E. Thilo*, Über den Mechanismus der Kristallwasserabgabe aus kondensierten Phosphaten. Berlin: Akademie-Verlag. 1952. — *G. B. Frost*, *K. A. Moon* und *E. H. Tompkins*, Canad. J. Chem. **29**, 604 (1951). — *Tran-Huu-Thee* und *M. Prettre*, C. r. acad. sci., Paris **234**, 366 (1952). — *N. Sasaki* und *R. Ueda*, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **25**, 67 (1951).

²¹ *R. Beckett* und *M. E. Winfield*, Austral. J. Sci. Res., Sect. A **4**, 644 (1951).

von Uranyloxalat²² und Röntgenuntersuchungen im Verlaufe des Kalkbrennens²³. Über die Wandlungen im Bodenkörper während der Wasserstoffabspaltung aus $LiAlH_4$ berichten *Garner* und *Haycock*²⁴, über die Gefüge- und Strukturänderung eines Böhmitgeles im Verlaufe seiner Entwässerung *Blanchin*, *Imelik* und *Prettre*²⁵ und über die Veränderungen von $KMnO_4$ im Elektronenstrahl *Glemser* und *Butenuth*²⁶.

Um Pseudogleichgewichte möglichst rasch in echte thermodynamische Gleichgewichte überzuführen, wurde eine Methode ausgearbeitet, welche bei möglichst hohen Temperaturen und damit auch bei hohen Drucken im Autoklaven arbeitet²⁷.

4. Die spezifischen Eigenschaften der Bodenkörper. — Erinnerungsvermögen der festen Materie.

Der Abb. 1 entnimmt man, daß die spezifischen Eigenschaften der Bodenkörper weit von denjenigen abweichen, welche sich nach einer Mischungsregel für eine Mischung der im Bodenkörper enthaltenen Phasen ergeben würden. Man darf annehmen, daß diese Diskrepanz um so größer ist, je mehr sich das System von einem *Gibbs*schen (und allenfalls *Zsigmondys*chen) Verhalten entfernt und dem *Langmuir*schen (allenfalls *van 't Hoff*schen) Verhalten nähert. Es kann ein ganzer Komplex verschieden gekennzeichnete aktiver Zustände vorliegen, zu denen auch eine innige Mischung zweier Komponenten gezählt werden muß. Wenn auch die angewandte Chemie aus den großen präparativen Möglichkeiten beispielsweise bei der Herstellung geeigneter spezifischer Katalysatoren oder Oxydmagnete Nutzen gezogen hat, so sind die zugehörigen theoretischen Grundlagen, wie sie beispielsweise als „Chemie der Gemische“ in die Literatur eingegangen sind²⁸, noch sehr in den Anfängen.

Etwas übersichtlicher, aber auch von einer noch nicht erschöpften Mannigfaltigkeit sind die aktiven Abbauprodukte, welche praktisch keinen Gehalt der flüchtigen Komponente B mehr haben. An diesen hat sich die Lehre von den aktiven Zuständen gebildet, welche wichtige Teile des Lebenswerkes von *R. Fricke* darstellt. Die spezifische Eigenart

²² *A. Bouillé*, *R. Jary* und *M. Dominé-Bergès*, C. r. acad. sci., Paris **230**, 300 (1950).

²³ *G. L. Clark*, *W. F. Bradley* und *V. J. Azbe*, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **32**, 972 (1940).

²⁴ *W. E. Garner* und *E. W. Haycock*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **221**, 335 (1952).

²⁵ *L. Blanchin*, *B. Imelik* und *M. Prettre*, C. r. acad. sci., Paris **233**, 1106 (1951).

²⁶ *O. Glemser* und *G. Butenuth*, Optik **10**, 42 (1953).

²⁷ *G. F. Hüttig* und *W. Dauschan*, Mh. Chem. **82**, 742 (1951).

²⁸ *G. F. Hüttig* und *A. Vidmajer*, Z. anorg. Chem. **272**, 40 (1953). — Vgl. auch *K. Torkar*, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 149 (1953).

dieser Aktivität kann noch deutliche Beziehungen zu dem Ausgangsstoff $A B$ zeigen. Man spricht von einem „Erinnerungsvermögen“ oder einem „Gedächtnis“ der festen Materie oder auch von einem „Erb-effekt“. *Glasner* und *Weidenfeld*²⁹ finden diesen Effekt auch bei der thermischen Zersetzung von Kaliumchlorat und Chlorat-Chlorid-Mischungen und führen die unterschiedlichen Ergebnisse früherer Autoren auf die Verwendung von KCl mit verschiedener Vorgeschichte zurück. In diesem Zusammenhang sei auch auf die älteren Arbeiten von *W. Schröder*³⁰ und von *Hüttig* und Mitarbeitern³¹ hingewiesen.

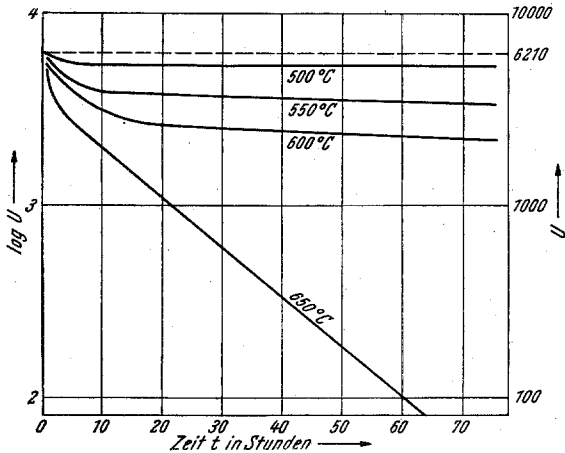


Abb. 2. Die Änderung des Energiegehaltes U von 1 Mol MgO mit der Zeit τ bei verschiedenen Temperaturen.

5. Zur Alterungskinetik eines aktiven Stoffes.

Als Beispiel³² einer Alterungskinetik eines im Abbau entstandenen Stoffes A wählen wir ein Magnesiumoxyd, welches aus einem Zillertaler Rohmagnesit durch eine dreistündige thermische Zersetzung bei 550° entstanden ist. Durch Messung von Lösungswärmen wurde festgestellt, daß dieses Präparat um 6210 cal ($= U_0$) pro 1 Mol MgO mehr Energie

²⁹ *A. Glasner* und *L. Weidenfeld*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2464 (1952).

³⁰ *W. Schröder*, *Z. Elektrochem.* **49**, 38 (1943).

³¹ *G. F. Hüttig* und *W. Kunda*, *Kolloid-Z.* **106**, 166 (1944). — *G. F. Hüttig*, *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Prag* **1944**, 15. H.; *Handbuch der Katalyse*, loc. cit., Bd. VI, S. 518ff. 1943. — Weitere gut untersuchte Fälle gibt *R. E. Liesegang*, *Kolloid-Z.* **107**, 128 (1944), ferner *A. Liebafsky* und *L. B. Bronk*, *Nature* **152**, 695 (1943). — Vgl. auch *C. J. Smithells*, *Tungsten*, S. 18. Chapman und Hall. 1946 und *E. Berl*, *Chem. Ingenieurtechnik*, Bd. III, S. 487, woselbst Erinnerungsvormögen auf die Phasengrenzflächen zwischen Mosaikstruktur lokalisiert wird.

³² *G. F. Hüttig*, *F. v. Kahler* und *G. Meyenburg*, *Kolloid-Z.* **124**, 160 (1951). — Vgl. auch *W. Treffner*, *Radex-Rundschau* **1950**, 125.

enthält als ein hochgeglühtes, also stabiles MgO . Nun wurde dieses Präparat bei konstant gehaltener Temperatur $=t$ gealtert und nach bestimmter Zeit $=\tau$ kalorimetrisch wieder sein U -Wert bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 dargestellt, indem dort die Abhängigkeit der Größe U (Ordinate proportional $\log U$ geteilt) von der Zeit τ (Abszisse, Teilung in Stdn.) für vier verschiedene Temperaturen dargestellt ist. Nach den bekannten Regeln der auf die absolute Schmelztemperatur bezogenen Temperaturzählung muß man annehmen, daß bei dem Magnesiumoxyd etwa bei 480° die „Selbstdiffusion in der Oberfläche“ und bei etwa 650° die „Selbstdiffusion im Kristallgitter“ beginnt, „merklich“ zu werden. Wohl im engen kausalen Zusammenhang damit beobachtet man unterhalb 480° überhaupt keine nachweisbare Alterung, etwa bis zu 600° eine Alterung, welche sich rasch einem noch sehr hochliegenden Grenzwert nähert, also offenbar eine nur die oberflächenschichten erfassende Alterung ist, während bei 650° (und wahrscheinlich auch bei höheren

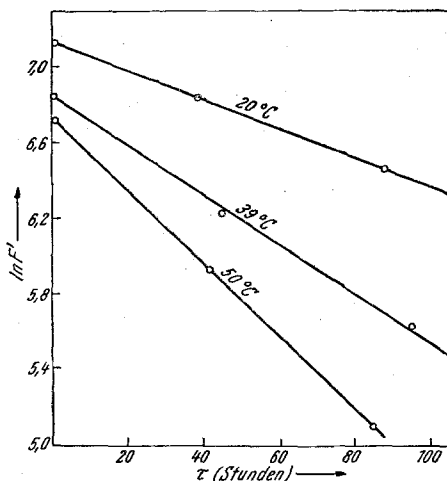


Abb. 3. Die Änderung des freien Energieinhaltes F' von adsorbiertem NH_3 auf $NaCl$ mit der Zeit τ bei verschiedenen Temperaturen.

Temperaturen) der Energiegehalt des Präparats mit der Zeit nach einer e -Potenz absinkt. Sieht man von der in den ersten Stunden auftretenden kleinen, offensichtlich auf Oberflächenalterung zurückzuführenden Abweichung ab, so handelt es sich hier um eine das gesamte Kristallgitter in einfacher gesetzmäßiger Weise erfassende Alterung.

In der letzten Zeit wurden von *A. Sonntag* Untersuchungen über die Alterungskinetik von an $NaCl$ adsorbiertem NH_3 durchgeführt. In analoger Weise wie in Abb. 2 die Alterung von MgO ist in Abb. 3 der zeitliche Verlauf der Verfestigung einer adsorptiven Bindung dargestellt.

Untersuchungen über den Verlauf der Alterung nach der *Otto Hahn*-schen Emaniermethode wurden von *Schröder*³³ ausgeführt. Der bei hohen Temperaturen einsetzende Sintervorgang wurde von *Letort* und *Hahn*³⁴ und elektronenmikroskopisch von *Kahler*³⁵ untersucht.

³³ *W. Schröder*, Z. Elektrochem. **52**, 166 (1948).

³⁴ *J. Letort* und *L. Hahn*, Chim. et ind. **58**, 537 (1947).

³⁵ *F. v. Kahler*, Radex-Rundschau **1947**, 50.

V. Kinetik der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes.

1. Allgemeine Richtlinien.

Das vorige Kapitel war der Kinetik der Alterungsvorgänge gewidmet. Von dem Druck in der Gasphase interessierten dort nur jene Werte, welche als Gleichgewichtswerte dem jeweils vorliegenden Zustande des festen Bodenkörpers entsprachen. Wenn man vielleicht auch vielfach annehmen kann, daß die Alterungsvorgänge meist größenordnungsmäßig langsamer verlaufen als die Einstellung des Druckes auf den jeweiligen Alterungszustand, so daß man also (abgesehen von den allerersten Zeiten) in den manometrisch beobachteten Druckveränderungen auch eine Beschreibung des Alterungsverlaufes besitzt, so werden doch die Gesetze, nach denen sich der Druck auf ein bestimmtes Gleichgewicht einstellt, der eigentliche Inhalt der Kinetik des uns hier interessierenden Reaktionstypus bleiben. Hierzu ist zweierlei zu beachten: Erstens, daß so gut wie immer die Zustände und deren räumliche Anordnung (und damit auch die Reaktionswahrscheinlichkeit) sehr verschieden sein werden, je nachdem man einen Abbau („Einstellung von unten“) oder einen Aufbau („Einstellung von oben“) betrachtet, so daß die Kinetik dieser Vorgänge heute noch zweckmäßigerweise im wesentlichen getrennt besprochen wird. Und zweitens, daß man, angesichts der Vielheit und zeitlichen Wandelbarkeit der möglicherweise im Verlaufe der Reaktion auftretenden Bodenkörperzustände und der dadurch bedingten Variabilität in dem Reaktionsziel des sich einstellenden Druckes, nur dann mit einigermaßen durchsichtigen kinetischen Gesetzen rechnen kann, wenn man als Beobachtungsgrundlage möglichst komplikationsfreie Sachlagen wählt. Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn das betrachtete System einem klassischen Verhalten (wie es in Kap. I behandelt wurde) möglichst nahekommt und die äußeren Umstände (Druck und Temperatur) so eingehalten werden, daß das Reaktionsziel die vollständige Umwandlung in einer Richtung ist.

2. Die Kinetik des thermischen Zerfalles.

Wird der Stoff AB unter konstanten Bedingungen gehalten, die schließlich zu einem vollständigen Zerfall führen müssen (entsprechend hohe Temperatur, Vakuum), so ist die durch $-dn/d\tau$ definierte Geschwindigkeit eine Funktion von n bzw. von τ . Die Geschwindigkeit des Zerfalles ist das Resultat einer Reihe von aufeinanderfolgenden Einzelsvorgängen: a) Die Wärmeleitung von außen zu dem Ort der Reaktion, b) der eigentliche chemische, unter Wärmeverbrauch stattfindende Zerfallsvorgang, c) die Diffusion des abgespaltenen Gases zur Oberfläche des Kriställchens und weiter zur geometrischen Begrenzungsfläche des Reaktionsgutes und d) der Abtransport des Gases von dieser

Oberfläche weg. Die Geschwindigkeit des langsamsten dieser Teilvorgänge bestimmt die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes. Von prinzipiell chemischem Interesse ist wohl nur der Vorgang b. Es ist aber keineswegs leicht, eine Anordnung zu treffen, bei welcher dieser Teilvorgang auch der langsamste ist, bei welcher also der ausschließlich beobachtbare Gesamtverlauf das Abbild dieses Teilvorganges darstellt. Bei größeren Bodenkörpermengen, vor allem bei einem schlecht leitenden, von außen mit einer geringen Ofenkapazität geheizten, nichtmetallischen Bodenkörpers ist die Gefahr vorhanden, daß die Wärmeleitung der langsamste Teilvorgang ist und daß die in der Zeiteinheit zersetzte Menge symbat ist der zu dem Reaktionsort in der gleichen Zeit zugeflossenen Wärmemenge. Hier ergeben sich experimentelle Schwierigkeiten, von denen noch keineswegs gesagt werden kann, daß sie überwunden sind. Aber auch die Diffusion (Teilvorgang c) kann unter Umständen der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß sein.

In unkomplizierten Fällen war es meist möglich, die isothermen kinetischen Beobachtungen durch eine Formel

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot n^a$$

wiederzugeben. Hier ist a eine Konstante, welche, wenigstens formal betrachtet, in Analogie zu der Kinetik der Gasreaktionen als die Reaktionsordnung angesprochen werden kann. Während aber bei diesen die bei verschiedenen (auch auf die unkomplizierten, „braven“ Fälle beschränkten) Reaktionen festgestellten Werte betragen $a = 1$ oder $= 2$ oder $= 3$, kennen die Literaturangaben für den vorliegenden Reaktionstypus nur die Werte $a = 0$ oder $= 1/3$ oder $= 2/3$ oder $= 1$.

Der Wert $a = 0$ bedeutet eine Reaktion nullter Ordnung, also eine solche, bei welcher sich in gleichen Zeiten gleiche Mengen umsetzen. Das Schulbeispiel hierfür ist die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit, welche sich in einem Gefäß von stets gleichbleibendem Querschnitt befindet. Wenn beispielsweise beobachtet wird³⁶, daß die Entwässerung eines nach *Kohlschütter* topochemisch hergestellten Aluminiumoxydhydrats von der Zusammensetzung des Ausgangspräparats $Al_2O_3 \cdot 34 H_2O$ bis zu der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$ wenigstens näherungsweise nach einer nullten Ordnung vor sich geht, so scheint hier ein dem Verdampfen kinetisch ähnlicher Eintrocknungsvorgang, allenfalls etwas überlagert durch Diffusionsphänomene vorzuliegen. Eine nullte Ordnung kann auch beobachtet werden, wenn der Stoff AB in einer ganz dünnen Schicht vorliegt, was sich angesichts der Bevorzugung der Oberfläche als Reaktionsort und als Stelle der Wärmezuführung

³⁶ G. F. Hüttig, O. Steffel und O. Hnevkovsky, Kolloid-Z. 68, 178 (1934).

verstehen läßt. Etwas anderes ist es, wenn *Hüttig* und *Heinz*³⁷ bei dem Zerfall eines aus Kalziumkarbonat bestehenden, in einem Drehrohrföfen erhitzten Pulvers im wesentlichen die nullte Ordnung finden. Aus den dortigen Versuchsreihen geht wohl eindeutig hervor, daß die Wärmezufuhr der in der Hauptsache geschwindigkeitsbestimmende Vorgang war, daß der Ofen in gleichen Zeiten dem Präparat gleich viel Wärme vermittelt hat und daß die proportionalen Mengen CaCO_3 zersetzt wurden.

Der Wert $\alpha = 1/3$ ist wohl für den Fall diskutiert worden, daß der Vorgang *c* (Diffusion) der geschwindigkeitsbestimmende ist, ohne daß uns aber diesbezüglich eingehende Beobachtungen bekannt wären.

Wenn der Wert $\alpha = 2/3$ beobachtet wird, so kann das ein Kriterium dafür sein, daß wirklich der uns interessierende chemische Vorgang (Teilvorgang *b*) geschwindigkeitsbestimmend war. Die Zersetzung des Stoffes *AB* beginnt an der Oberfläche und pflanzt sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche in das Innere fort. Der Ort der jeweiligen Reaktion ist die Phasengrenzfläche zwischen *AB* (im Inneren) und *A* (in den äußeren, die Phase *AB* umhüllenden Schichten) und die Zerfallsgeschwindigkeit muß nun proportional der jeweiligen Größe dieser Phasengrenzfläche sein. Zu Beginn des Zerfalles, wenn noch kein *A* vorliegt, ist diese Größe gleich Null und ebenso nach Beendigung des Zerfalles, wenn kein *AB* mehr vorhanden ist. Kurz nach Beginn des Zerfallsvorganges wird das Maximum erreicht, das dann gegeben ist, wenn sich die gesamte Oberfläche von *AB* mit einer sehr dünnen Schicht von *A* überzogen hat. Die Zeit, welche bis zur Erreichung dieses Maximums verstreicht, wird als die Inkubationsfrist bezeichnet. Von da ab wird bei den hier betrachteten Fällen die Größe der Phasengrenzfläche und damit auch diejenige der Zerfallsgeschwindigkeit nach einer $2/3$ -Ordnung abklingen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Form des der Reaktion zugeführten *AB*-Körpers der eines regelmäßigen geometrischen Körpers (Kugel, Würfel usw.) genügend nahekommt, denn nur dann besteht die Relation, daß die Oberfläche der Phasengrenzfläche proportional der $2/3$ -Potenz des Volumens bzw. des *n*-Wertes ist. Im übrigen kann man durch entsprechende Formgebungen auch andere Reaktionsordnungen realisieren. Hierbei soll die Frage offen bleiben, ob unter der hier maßgeblichen Gestalt des Körpers *AB* diejenige eines Pulverkörperchens oder die geometrische Begrenzungsfläche des gesamten Pulverkörpers zu verstehen ist. Recht aufschlußreiche Angaben bringen in dieser Beziehung die Schichtenanalysen von *Kappel*³⁸. — Ein Verhalten nach der $2/3$ -Potenz wurde erstmalig von *Roginsky* und *Schulz*³⁹

³⁷ G. F. Hüttig und H. Heinz, Z. anorg. Chem. 255, 223 (1948).

³⁸ G. F. Hüttig und H. Kappel, Kolloid-Z. 91, 117 (1940); Angew. Chem. 58, 57 (1940).

³⁹ S. Roginsky und E. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A 188, 21 (1928).

und unabhängig hiervon von *Hüttig, Meller* und *Lehmann*⁴⁰ und später auch von anderen Autoren beobachtet und die vorhin gegebene Deutung wurde durch *Ergänzungsversuche* gestützt.

Der Wert $a = 1$ bedeutet einen Zerfall nach der 1. Ordnung, er ist bei grundlegenden Naturvorgängen, wie beispielsweise dem radioaktiven Zerfall, realisiert. Bei dem vorliegenden Reaktionstyp kann er schon

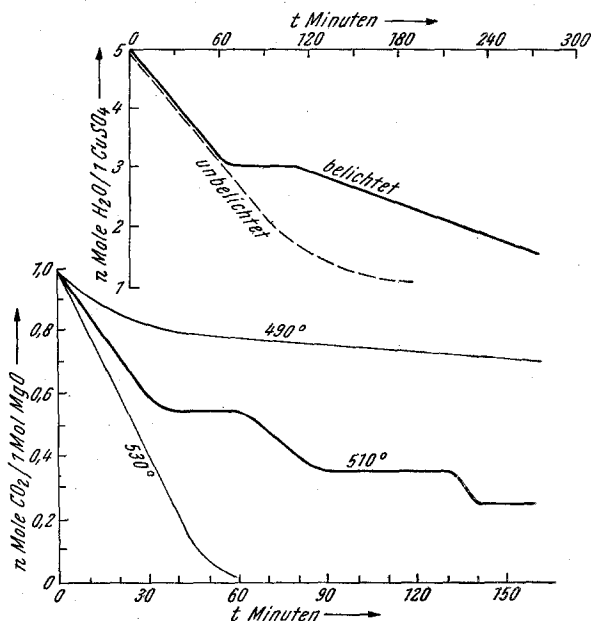


Abb. 4. Der isotherme Verlauf der Zersetzung von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (oben) und $MgCO_3$ (unten).

a priori nur unter besonderen Umständen erwartet werden, da er für alle Moleküle die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit voraussetzt, diese aber bei den Oberflächenmolekülen viel größer als bei den Innenmolekülen ist. Immerhin glaubt *M. Centnerszwer* und Mitarbeiter, an einer großen Anzahl von Systemen diesen Ordnungsgrad beobachtet zu haben. *Hüttig, Steffel* und *Hnevkovsky*⁴¹ haben bei einem topochemisch nach *Kohlschütter* hergestelltem Aluminiumoxydhydrat, das bis zu einer Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$ vorentwässert war, bei der weiteren Entwässerung diese Reaktionsordnung beobachtet. Möglicherweise ist bei solchen topochemisch entstandenen Gebilden die molekulare Lagerung so locker

⁴⁰ G. F. *Hüttig*, A. *Meller* und E. *Lehmann*, Z. physik. Chem., Abt. B **19**, 1, 420 (1932); **21**, 382 (1933). Diese Arbeit behandelt die thermische Zersetzung von $ZnCO_3$.

⁴¹ G. F. *Hüttig*, O. *Steffel* und O. *Hnevkovsky*, Kolloid-Z. **68**, 178 (1934).

und physikalisch so einheitlich, daß Unterschiede zwischen Oberflächen- und Innenmolekülen nicht mehr in Betracht kommen und alle Moleküle die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit haben.

Vielfach wird die Zerfallskinetik von der intermediären Bildung von spezifisch gearteten Zwischenzuständen beeinflusst. Am durchsichtigsten liegen die Verhältnisse dann, wenn dieser Zwischenzustand einer echten stöchiometrisch-chemischen Verbindung entspricht. Diesbezüglich gibt die Abb. 4 zwei Beispiele. Der obere Teil der Abbildung bezieht sich auf den isothermen Verlauf der Zersetzung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ⁴² und der untere Teil auf die Zersetzung von MgCO_3 ⁴³. In beiden Fällen ist als Abszisse die Zeit τ (Min.) und als Ordinate der Wert n aufgetragen. Obgleich die Entwässerung des $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ unter Bedingungen stattfand, bei denen $\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ das Endziel dieser Reaktion sein muß, entwässert sich das $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zuerst zu dem (auch als stabile Verbindung bekannten) $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, *dieses bleibt eine Zeitlang unverändert bestehen* und erst dann setzt die weitere Entwässerung wieder ein. Voraussetzung für diese Art des Verlaufes ist es, daß das Präparat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ vorher belichtet war. Ein vorher unbelichtetes $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ baut sich sofort zu dem $\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ ab, so wie es die gestrichelte Kurve zeigt. — Die Zersetzung des Magnesits erfolgte im Vak., und zwar wurden Versuchsreihen bei 490°, 510° und 530° ausgeführt. Bei der bei 510° ausgeführten Versuchsreihe geht der Zerfall zunächst nur bis zu der Zusammensetzung des Bodenkörpers $\text{MgO} \cdot 0,56 \text{CO}_2$ (entsprechend $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{MgCO}_3$) vor sich, dieser Zustand bleibt eine Zeitlang unverändert bestehen; hierauf schreitet der Zerfall bis zu einer Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot 0,35 \text{CO}_2$ (näherungsweise $2 \text{MgO} \cdot 1 \text{MgCO}_3$) fort, und nachdem sich diese Verbindung wieder unverändert eine Zeitlang gehalten hat, erfolgt der weitere Zerfall bis zu der Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot 0,25 \text{CO}_2$ (entsprechend $3 \text{MgO} \cdot 1 \text{MgCO}_3$). In den Röntgenbildern war auch noch bei der letztgenannten Zusammensetzung kein MgO nachweisbar, hingegen war noch das Gitter des MgCO_3 auch bei diesem weitgehend abgebauten Produkt vorhanden. Voraussetzung ist, daß die Substanz als möglichst dünner gleichmäßiger Belag von großer Oberfläche an der Innenwandung des Wägeggläschens anhaftet.

In den letzten Jahren wurde von Cremer und Mitarbeitern⁴⁴ der isotherme Abbau des Magnesits ausführlich untersucht. Der Umstand, daß alle Autoren zwar untereinander sehr verschiedene, aber im wesent-

⁴² S. Skramovský, R. Forster und G. F. Hüttig, Z. physik. Chem., Abt. B 25, 1 (1934).

⁴³ G. F. Hüttig, W. Nestler und O. Hnevkovsky, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1378 (1934).

⁴⁴ E. Cremer, Z. anorg. Chem. 258, 123 (1949). — E. Cremer und F. Gatt, Radex-Rundschau 1949, 144, 257. — E. Cremer und K. Allgeuer, ibid. 1953, 54. — Eine weitere Veröffentlichung ist im Druck.

lichen geringere Gleichgewichtsdrucke beobachten als der aus den an stabilen Zuständen gemessenen thermochemischen und thermischen Daten errechnete endgültige thermodynamische Gleichgewichtsdruck beträgt, führten zu Beobachtungsreihen mit den Ergebnissen, daß der Teilvorgang c (also die Diffusion, vgl. oben) der langsamste und damit der die Gesamtgeschwindigkeit bestimmende Vorgang ist. Er verläuft so langsam, daß ohne besondere Maßnahmen das wirkliche Gleichgewicht praktisch niemals erreicht werden kann. Auf dieser Grundlage läßt sich eine plausible Erklärung für die Beobachtungen geben, denen zufolge der Enddruck um so tiefer beobachtet wird, je größer der Gasraum ist und daß es durch möglichst weitgehende Verkleinerung des Gasraumes und allenfalls durch ein Vorlegen eines CO_2 -Druckes gelungen ist, die thermodynamisch errechneten Werte erstmalig zu realisieren. Dem gegenüber bedarf die Feststellung, derzufolge bei Verwendung verschiedener Korngrößen des MgCO_3 nur eine geringfügige Verschiedenheit in der Abbaugeschwindigkeit beobachtet wurde, obgleich die Oberfläche fast um zwei Größenordnungen variiert wurde, einer zusätzlichen Hypothese, nämlich, daß sich der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang in Primärteilchen abspielt, deren Längsausdehnung etwa zu 10^{-5} cm angenommen werden muß, auf welchen Vorgang eine Variation der Korndurchmesser etwa in den Grenzen 10^{-3} bis 10^{-1} cm (wie dies bei den Versuchsreihen geschehen ist) praktisch ohne Einfluß bleiben muß.

Wir haben im Kap. IV, Abschn. 1, gefunden, daß die Aktivierung des im Abbau entstandenen MgO zur Erklärung der zu niedrig beobachteten Drucke ausreichen würden und im Abschn. 5, daß diese Aktivität auch sehr langlebig ist. Diese Erscheinung tritt generell dort auf, wo im Abbau langlebige aktive Zustände beobachtet werden, so also bei dem Zerfall der Hydrate oder etwas weniger ausgeprägt mancher Karbonate. Man wird vielleicht a priori nicht ganz gerne einsehen, warum gerade diese infolge des H_2O - bzw. CO_2 -Entzuges sehr löcherigen Gebilde (vgl. 1. Mitt.¹, Abb. 2) von langer Lebensdauer der Diffusion einen besonders hohen Widerstand entgegensetzen sollten, während dies beispielsweise für die weitaus gesünderen Abbauprodukte der Salzsäure nicht zutrifft⁴⁵.

Auch bieten sich für die Erklärung der Abhängigkeit der beobachteten Enddrucke von dem Volumen der Gasphase folgende Möglichkeiten an: a) Bei dem CaCO_3 wurde beobachtet⁴⁶, daß der Zerfall noch unangegriffener (das heißt noch nicht in Verzahnung mit CaO befindlicher) Partikelchen

⁴⁵ *W. R. Eubank*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 225 (1951): Bei niedrigeren Brenntemperaturen des MgCO_3 bleibt nach der Gasabgabe eine sehr poröse Struktur mit großer innerer Oberfläche und hohem Reaktionsvermögen zurück.

⁴⁶ *G. F. Hüttig* und *M. Lewinter*, Angew. Chem. **41**, 1034 (1928).

praktisch nicht mehr stattfindet, wenn der CO_2 -Druck in der Gasphase über einen bestimmten Schwellenwert gestiegen ist, der noch weit unterhalb des zur Beobachtung gelangenden Endwertes liegt. Damit also ein Zerfall an der Phasengrenze $\text{MeCO}_3/\text{CO}_2$ praktisch beginnt, muß der CO_2 -Druck weit unterhalb des Gleichgewichtsdruckes liegen, wie umgekehrt der merkliche Beginn einer Bildung von MeCO_3 an der Phasengrenzfläche MeO/CO_2 einen CO_2 -Druck erfordert, der weit oberhalb des Gleichgewichtsdruckes liegt (vgl. Kap. IV, Abschn. 1). — b) Die für die Pseudogleichgewichtsvorstellung maßgebliche Aktivität der Phasen wird wohl auch von der Oberflächenkonzentration der adsorbierten Gas Komponente abhängen.

In diesen Abschnitt gehören auch die Untersuchungen über das Trocknen und Entgasen fester Stoffe. Wir heben hervor die Thermodynamik der Trocknung fester Körper von *Krischer*⁴⁷ und die technologischen Untersuchungen von *Waddams*⁴⁸. Mit der Untersuchung des Zustandes der in den Metallen enthaltenen Gase und der Kinetik der Entgasung befassen sich Untersuchungen von *Portevin*, *Chaudron* und *Moreau*⁴⁹, *Guillet*⁵⁰, *Laurent*⁵¹ und *Hüttig* und Mitarbeiter⁵². — Schließlich sei noch eine neuere kinetische Untersuchung des Ag_2O -Zerfalles genannt⁵³ und die allgemeinen Untersuchungen von *Auwärter*⁵⁴ über die Stabilität *anorganischer* Verbindungen im Hochvakuum. Die neueste Zeit bringt Untersuchungen von *Garner* und *Haycock*⁵⁵ über die thermische Zersetzung von LiAlH_4 und von *Glasner*, *Weidenfeld* und *Simchen*⁵⁶ über die Zersetzung von KClO_3 und KClO_4 .

3. Die Kinetik des Aufbaues.

Wird der Stoff *A* unter konstanten Bedingungen gehalten, die schließlich zu einem vollständigen Aufbau zu *AB* führen müssen (niedrige

⁴⁷ *O. Krischer*, Chem. Techn. **16**, 117, 129 (1943).

⁴⁸ *A. L. Waddams*, Intern. Chem. Eng. Process. Ind. **31**, 452 (1950).

⁴⁹ *A. Portevin*, *G. Chaudron* und *L. Moreau*, Mét. Corrosion-Usure **17**, 175 (1942). — *G. Chaudron*, Usine **52**, Nr. 21, 8 (1943).

⁵⁰ *L. Guillet*, Génie civil **119** (62), 134 (1942).

⁵¹ *A. Laurent*, Mét. Corrosion-Usure **17** (18), 113 (1942).

⁵² *G. F. Hüttig* und *H. H. Bludau*, Z. anorg. Chem. **250**, 36 (1942).

G. F. Hüttig, *H. Theimer* und *W. Breuer*, ibid. **249**, 134 (1942).

⁵³ *M. M. Pawljutschenko* und *E. Gurewitsch*, J. allg. Chem. **21** (83), 467 (1951) (russ.).

⁵⁴ *M. Auwärter*, 1. Plansee-Seminar „De Re Metallica“, S. 1. Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol. 1953.

⁵⁵ *W. E. Garner* und *E. W. Haycock*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **211**, 335 (1952).

⁵⁶ *A. Glasner* und *L. Weidenfeld*, Nature **106**, 109 (1950); J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2464, 2467 (1952). — *A. Glasner* und *A. E. Simchen*, Mém. soc. chim. **1951**, 233; **1952**, Nr. 194; **1953**, 127.

Temperatur, hoher B -Druck), so wird sich hier der Gesamtverlauf aus den folgenden, zeitlich aneinander schließenden Teilvorgängen zusammensetzen: a') Transport des Gases zu der Oberfläche des Bodenkörpers, b') Diffusion des Gases zum Reaktionsort, c') der eigentliche chemische Additionsvorgang $A + B \rightarrow AB$, d') Abtransport der hierbei entstandenen Wärme nach außen. — Da sich hier die Oberfläche des Stoffes A sehr bald mit der dichteren Schicht des Stoffes AB umkrustet hat, so kann man damit rechnen, daß der Vorgang b', also die Diffusion des Gases B durch die Umkrustung im allgemeinen der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. In der Tat waren die auf diesem Gebiete angestellten Versuche fast ausschließlich Untersuchungen über den Diffusionsvorgang. Dies fällt aber aus dem Rahmen unserer Darstellung heraus. Wir verweisen auf das Werk von *Jost*⁵⁷ und dasjenige von *C. Wagner*⁵⁸, wo insbesondere die Kapitel über die Oxydation der Metalle, wie der allgemeine Reaktionsverlauf, die Untersuchungen über die Struktur der Oxydschichten, die Diffusion in Oxydphasen, das Zusammenwirken von Diffusionsvorgängen und Phasengrenzreaktionen usw. hier interessieren.

Von neueren Arbeiten seien angeführt die Untersuchungen von *Poganski*⁵⁹ über Anlaufvorgänge, ferner die Untersuchungen über die Kinetik der Oxydation von Zink⁶⁰, von metallischem Arsen⁶¹, von Germanium⁶², von Silber⁶³ und die allgemeinen Untersuchungen von *Mott*⁶⁴ über das Anwachsen des Oxydfilmes, ferner die Reaktionskinetik zwischen Kalzium⁶⁵ bzw. Magnesium⁶⁶ und Wasserstoff. Ferner liegen Arbeiten vor, die mit Hilfe des Elektronenmikroskops⁶⁷ bzw. des Isotopenaustausches⁶⁸ durchgeführt wurden und solche mit mehr technischen Gesichtspunkten⁶⁹.

⁵⁷ *W. Jost*, Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York: Academic Press. 1952.

⁵⁸ *C. Wagner*, Chemische Reaktionen der Metalle. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1940.

⁵⁹ *S. Poganski*, Z. Elektrochem. **56**, 193 (1952).

⁶⁰ *W. J. Moore* und *J. K. Lee*, Trans. Faraday Soc. **47**, 501 (1951).

⁶¹ *L. Kálmán*, Ung. Z. Chem. **57**, 65 (1951).

⁶² *R. B. Bernstein* und *D. Cubicciotti*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4112 (1951).

⁶³ *W. W. Tjapkina* und *P. D. Dankow*, Ber. Akad. Wiss. USSR (N. S.) **59**, 1313 (1948).

⁶⁴ *N. F. Mott*, J. chim. phys. **44**, 172 (1947).

⁶⁵ *W. A. Schuschunow* und *A. J. Schafijew*, Ber. Akad. Wiss. USSR (N. S.) **78**, 1181 (1951).

⁶⁶ *F. Sauerwald*, Z. anorg. Chem. **258**, 27 (1949).

⁶⁷ *W. Schmidt*, Kolloid-Z. **102**, 15 (1943).

⁶⁸ *E. R. S. Winter*, J. Chem. Soc. London **1950**, 1170. — *H. Schreiner*, Radex-Runschau **1952**, 255.

⁶⁹ *E. R. Gilliland*, Canad. Chem. Process. Ind. **34**, 632 (1950).

Über die Oxydationsvorgänge an Metallen berichten auf unserer Tagung die Herren *J. Bardolle* und *J. Benard*, ferner *K. Hauffe* und *H. Pfeiffer*.

4. Die Verknüpfung der Kinetik mit der Thermodynamik.

Bekanntlich läßt sich bei den „braven“ Gasreaktionen die dem Massenwirkungsgesetz entsprechende Reaktionskonstante K darstellen als ein Quotient $K = k_1/k_2$, wobei k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten für den isothermen Reaktionsverlauf in der einen bzw. in der hierzu entgegengesetzten Richtung darstellen. Die Abhängigkeit der Konstanten K von der Temperatur ergibt sich gemäß der Beziehung $d \ln K/dT = Q/RT^2$, wobei Q die Reaktionswärme bedeutet. Eine ganz analoge Temperaturabhängigkeit ergibt sich für die Konstanten k_1 bzw. k_2 , wobei statt Q die Größen q_1 bzw. q_2 einzusetzen sind und als „Aktivierungswärmen“ gedeutet werden; zwangsläufig folgt $Q = q_1 - q_2$.

*Slonim*⁷⁰ hat für den Fall, daß bei den uns hier interessierenden Systemen ein Verhalten vorliegt, das dem hier in Kap. I behandelten idealen Grenzfall genügend nahe kommt, und daß die Geschwindigkeit des eigentlichen chemischen Vorganges zur Messung kommt (vgl. die vorangehenden Abschn. 2 und 3), die Gültigkeit der analogen Relationen bewiesen. Zur Untersuchung gelangte der Vorgang $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$. Die für den Gleichgewichtszustand erforderlichen Daten liefern die Beobachtungen des Gleichgewichtsdruckes in Abhängigkeit von der Temperatur; die Geschwindigkeitskonstanten für den reinen Zerfallsvorgang werden aus Beobachtungen über die Zerfallsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum erhalten; auch die Geschwindigkeitskonstanten für den reinen Aufbauvorgang können bestimmt werden, wenn man die bei einem bestimmten Druck p beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit vergleicht mit derjenigen, welche derselbe Bodenkörper im Vakuum hätte. Von besonderem Interesse ist es, daß das Temperaturinkrement (= Aktivierungswärme) für den Zerfallsvorgang $= q_2$ zwischen 43680 und 40780 cal liegend, erhalten wurde und daß *Langmuir*⁷¹ kalorimetrisch für die Reaktionswärme $= Q$ praktisch den gleichen Wert, nämlich 40000 cal, erhalten hat. Die Bedingungen, unter welchen eine solche Gleichheit der kinetischen und statischen Energiegrößen zutreffen müssen, waren Gegenstand eingehender Untersuchungen von *K. Fischbeck*.

VI. Verwandte Reaktionstypen.

Im vorangehenden wurde ausschließlich der Reaktionstypus A starr + B gasförmig $\rightleftharpoons AB$ starr behandelt. Es gibt aber andere

⁷⁰ *Ch. Slonim*, Z. Elektrochem. **36**, 439 (1930).

⁷¹ *I. Langmuir*, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 2263 (1916).

Reaktionstypen, auf welche sich manche der hier gewonnenen Erkenntnisse verallgemeinern lassen, bzw. deren Verhalten auch Licht auf den uns hier interessierenden Vorgang wirft. Dies ist vor allem der Reaktionstypus, der dem obigen gleich ist, nur daß sich in dem System noch ein Gas C befindet⁷². Hier werden wir zwei Grenzfälle unterscheiden können.

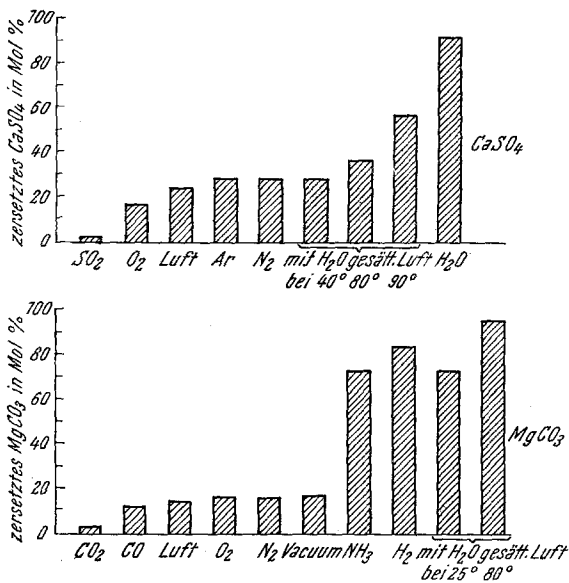


Abb. 5. Zersetzungsgrad in verschiedenen Fremdgasströmen von CaSO₄ (oben) und MgCO₃ (unten).

1. Das Gas C nimmt an der Reaktion nicht teil.

Die von uns bisher behandelten Vorgänge verlaufen innerhalb einer inerten Gasatmosphäre C , deren Anwesenheit allerdings auf die Kinetik der Bodenkörperalterung und die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes entscheidenden Einfluß haben kann. Definitionsgemäß müssen wir C als Katalysator ansprechen. Die hier vor allem auch in technischer Beziehung interessierenden Effekte sind als das „Prinzip von der Beeinflussung des thermischen Zerfalles infolge Saugwirkung durch chemische Affinität“, ferner als „Prinzip der Stabilisierung durch energieliefernde Zusatzreaktionen bei der Adsorption“ und schließlich als das „Prinzip des Weichenstellereffektes“ in die Literatur eingegangen. Neuere Arbeiten, welche sich mit diesen Vorgängen beschäftigen, sind vor allem diejenigen von *v. Bischoff*⁷³ und von *Hüttig* und *Mit-*

⁷² Die diesbezügliche Literatur ist bis etwa zum Jahre 1943 geordnet und referiert in dem Handbuch der Katalyse, Bd. VI, loc. cit. S. 558—564.

⁷³ *F. v. Bischoff*, Z. anorg. Chem. **250**, 10 (1942); **262**, 288 (1950); Angew. Chem. **61**, 449 (1949); Radex-Rundschau **1949**, 8; **1950**, 141.

arbeitern⁷⁴, und insbesondere sei auf den zusammenfassenden Bericht von *Hüttig* und *Grubitsch*⁷⁵ über den Einfluß der Gasatmosphäre auf den Verlauf chemischer Reaktionen hingewiesen.

In der Abb. 5 sind die Ergebnisse von *v. Bischoff* (Radex-Rundschau 1949, 8) in bezug auf die Zersetzung von CaSO_4 (Abspaltung von SO_3) und im unteren Teil in bezug auf die Zersetzung von MgCO_3 (Magnesit, Abspaltung von CO_2) eingezeichnet. Jeder dieser beiden Stoffe wurde unter streng vergleichbaren Verhältnissen in verschiedenen Fremdgasströmen bei gleichen Temperaturen und während gleichen Zeiten (CaSO_4 bei 1100° während 2 Stdn., MgCO_3 bei 500° während 1 Std.) erhitzt. In der Abb. 5 sind jedesmal die Mol% des nach dieser Behandlung zersetzten Stoffes auf der Ordinate aufgetragen. — Bei den mit Argon und mit den gleichen Ergebnissen mit Stickstoff durchgeführten CaSO_4 -Versuchen wird man annehmen können, daß eine eigentliche chemische Einwirkung nicht vorliegt. Die Anwesenheit von Luft und noch mehr von reinem Sauerstoff und am meisten von SO_2 setzt die Ausbeute wesentlich herab wohl deshalb, weil entsprechend dem Gleichgewicht $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ der Partialdruck des SO_3 erhöht wird, wohingegen er mit Wasserdampf infolge der Bildung von H_2SO_4 erniedrigt wird.

2. Das Gas C nimmt an der Reaktion teil.

Bei einem solchen Verhalten ist der andere, dem vorangehenden entgegengesetzte Grenzfall, wie wir ihn etwa als Reduktion eines Oxydes mit Wasserstoff kennen, realisiert. Hier erreicht die „Saugwirkung infolge von Affinität“ extrem hohe Werte. Dieser Reaktionstypus wurde bei der Tagung von *K. Hauffe* und *A. Rahmel* und ein verwandter Typus von *G.-M. Schwab* behandelt.

Mit Untersuchungen über die Austauschreaktionen fester Oxyde befaßt sich eine Mitteilungsreihe von *Whalley* und *Winter*⁷⁶ und allgemein mit der Reaktionskinetik unter Beteiligung fester Substanzen *Jerofijew* und *Smirnowa*⁷⁷.

⁷⁴ *G. F. Hüttig* und *H. Heinz*, Z. anorg. Chem. **255**, 223 (1948). — *G. F. Hüttig* und *H. Dreithaler*, Festschrift Tillägnad, S. 285. Göteborg: J. A. Hedvall. 1948. — *G. F. Hüttig*, Berg- u. Hüttenm. Mh. (Leoben) **94**, 80 (1949).

⁷⁵ *G. F. Hüttig* und *H. Grubitsch*, Naturforschung und Medizin in Deutschland, 1939—1946; Fiat Review, Anorganische Chemie, Teil VI, 118 (1949).

⁷⁶ *E. Whalley* und *E. R. S. Winter*, J. Chem. Soc. London **1950**, 1175.

⁷⁷ *B. W. Jerofijew* und *J. J. Smirnowa*, Trans. Faraday Soc. **40**, 480 (1944).