

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

(Erste Mitteilung.)

Von

**Gustav F. Hüttig.**

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

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Konkrete Beispiele für den vorliegenden Reaktionstypus sind  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  oder  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ . Eine möglichst erschöpfende Darstellung der Erkenntnisse und Probleme dieses Reaktionstyps ist vor etwa zehn Jahren mitgeteilt worden<sup>1</sup>, wo auch die anderen Reaktionsarten, an denen feste Stoffe beteiligt sind, eine gleiche ausführliche Behandlung gefunden haben. Inzwischen ist auf diesem und den angrenzenden Gebieten eine sehr rege Forschertätigkeit mit den verschiedenartigsten Methoden des Denkens und Experimentierens entfaltet worden. An der Fülle und Neuartigkeit der hier vorhandenen Erscheinungen und Gesetze ist nicht mehr zu zweifeln und auch nicht an der Bedeutung, welche damit für die Grundlagenforschung und die chemische Technik gegeben ist. Andererseits kann es den Anschein haben, daß sich dieses Gebiet nur schwer zu einer gefestigten und geschlossenen Einheit rundet, so daß die Lehrmeinung der physikalischen Chemie eine abwartende Stellung einnimmt. So wurde es sehr begrüßt, als *O. Schmitz-Dumont* namhafte Forscher dieses und der Nachbargebiete zu einer Diskussionstagung nach Bonn einlud<sup>2</sup>, in der Hoffnung, daß dabei etwas kritisch Gesichtetes, systematisch Geordnetes und in gewissem Sinne Abgeschlossenes resultiert.

\* Herrn Prof. Dr. *A. Franke* zum 80. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *G. F. Hüttig* in dem von *G.-M. Schwab* herausgegebenen Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 495—523. Wien: Springer-Verlag, 1943. — Insoweit es sich um Oxyhydrate, deren Bildung und thermischen Zerfall handelt, ist eine erschöpfende Darstellung durch das Werk *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, „Hydroxyde und Oxyhydrate“, Leipzig: Akad. Verlagsges., 1937, gegeben worden.

<sup>2</sup> Diskussionstagung am 8. und 9. Oktober 1953 in Bonn. — Eine baldige auszugsweise Veröffentlichung der Vorträge und Diskussionsbemerkungen in der *Angew. Chem.* ist beabsichtigt.

Die vorliegende Arbeit bemüht sich, in breiten Pinselstrichen ein verdichtetes, übersichtliches Bild von bereits Gefestigtem und erst Werdendem zu geben, um so ihren Zweck als Beitrag zur Diskussionsbasis bei der genannten Tagung zu erfüllen. Die Anordnung des vielschichtigen Stoffes möchte gern so getroffen sein, daß jede auftauchende Problematik eindeutig ihren Ort findet, an welchen ihre Besprechung hingehört. Selbstverständlich werden die Ergebnisse der letzten Jahre bevorzugt behandelt. Einer Entschuldigung bedarf der Umstand, daß die Arbeiten des eigenen Institutes etwas in den Vordergrund gerückt sind. Wir wollten in dem vorliegenden Rahmen auch eine Übersicht unserer eigenen, vielfach sehr zerstreut publizierten Ergebnisse des letzten Jahrzehntes bringen, in welche — vielleicht nicht an den wichtigsten Stellen — auch einige noch unveröffentlichte Mitteilungen aufgenommen wurden.

Der Gegenstand wurde in sechs Hauptabschnitte geteilt. I. Die *klassische Betrachtungsweise*, welche für jeden Stoff  $AB$  annimmt, daß er bei einer bestimmten Temp., unabhängig von den absoluten und relativen Mengen der vorhandenen Phasen, durch einen eindeutig definierten Zersetzungsdruck gekennzeichnet ist und solche Beobachtungen verknüpft mit den Belangen der Konstitutions- und Kristallgitterlehre, sowie der Energetik und Affinitätslehre. — II. Die Bedeutung und die Erforschung der *Phasengrenzflächen* starr/starr und starr/gasförmig (Adsorption). — III. Die formale Beschreibung der *unklassischen Abbauisothermen von Langmuir, van 't Hoff und Zsigmondy und deren Superpositionen* und die Diskussion der zugehörigen Bodenkörper. — IV. *Pseudogleichgewichte, Alterungsvorgänge* und deren Kinetik. — V. *Kinetik* der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes. — VI. Beeinflussung von Zuständen und Vorgängen durch die Anwesenheit von *Fremdgasen* und *verwandte Reaktionstypen*<sup>3</sup>.

## I. Die klassische Betrachtungsweise.

### 1. Thermodynamik.

Es gehörte mit zu den großen Erfolgen der klassischen physikalischen Chemie, daß in ihrer thermodynamischen Betrachtungsweise der thermische Zerfall von dem hier zu behandelnden Typus „nichts anderes ist“ als eine Verdampfung bzw. Kondensation der gasförmigen Komponente mit der zugehörigen Gleichgewichtseinstellung. Wird also in einem abgeschlossenen Raum von einer Temperatur  $T$  dem starren Körper  $A$  das Gas  $B$  mit einem Druck  $P$  angeboten, so wird sich  $B$  mit  $A$  so lange zu dem festen Körper  $AB$  vereinigen, bis sich der Gleichgewichtsdruck  $= p$  eingestellt hat. Wenn die hierbei angelagerte Anzahl Mole des Gases  $B = n$  ist, so muß die maximale Arbeitsfähigkeit ( $=$  Affinität)

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

sein. Ist der Gleichgewichtsdruck bei zwei verschiedenen nicht zu weit auseinanderliegenden Temp. bekannt, so muß sich die Reaktionswärme des Vorganges  $= Q$  (in Analogie zu der molaren Verdampfungswärme) errechnen lassen nach der Gleichung

<sup>3</sup> Aus technischen Gründen erscheint diese Arbeit in zwei Teilen in zwei aufeinanderfolgenden Heften der Mh. Chem.

$$Q = n R T^2 \cdot \frac{d \ln p}{dT},$$

wobei angenommen ist, daß für das Gas *B* das Verhalten eines idealen Gases mit hinreichender Näherung zutrifft.

Diese beiden Grundgleichungen haben später durch Einbeziehung des *Nernstschen* Wärmethorems eine namentlich für den praktischen Gebrauch wichtige Ergänzung erfahren.

Voraussetzung für die Zuständigkeit dieser Relationen ist es, daß die Größe des sich einstellenden Enddruckes unabhängig ist von der absoluten und relativen Menge der vorhandenen Phasen, was nur dann zutreffen kann, wenn die Vereinigung der beiden Komponenten nur in einem singulären (durch das Symbol *AB* ausgedrückten) Gewichtsverhältnis erfolgen kann, daß also feste Lösungen variabler Zusammensetzung zwischen *A* und *B* nicht auftreten können. Eine weitere Voraussetzung ist es, daß es sich bei der Beobachtung des Enddruckes um einen wirklich thermodynamischen Gleichgewichtsdruck handelt, der dadurch gekennzeichnet ist, daß sich nach seiner Einstellung das System in einem Zustand des Minimums an freier Energie befindet, daß sich also der Druck auch bei unbegrenzt langen Beobachtungszeiten nicht mehr ändert und daß man den gleichen Enddruck beobachtet, gleichgültig ob zu Beginn der Einstellung  $p > P$  (= Einstellung „von unten“) oder  $p < P$  (= Einstellung „von oben“) war. Wir nennen das letztere die Forderung nach der Reversibilität.

Ein Musterbeispiel für eine Berechnung des thermodynamisch richtigen Gleichgewichtsdruckes und seiner Abhängigkeit von der Temp. ist auf Grund thermochemischer und thermischer Daten für das System *MgO/CO<sub>2</sub>* von *Cremer* und *Gatt*<sup>4</sup> vor wenigen Jahren mitgeteilt worden.

Zusammenfassend halten wir fest, daß bei Systemen, welche den hier gestellten Anforderungen genügen, der bei einer bestimmten Temp. betrachtete Gleichgewichtsdruck (ähnlich wie bei dem Sättigungsdruck einer Flüssigkeit) unabhängig von den Mengen der Phasen einen konstanten, für das System charakteristischen Wert besitzt, also

$$p = \text{konstant} \quad (= \text{Gibbssche Gleichung}).$$

Wir wählen diesen Namen, weil diese Postulierung der Konstanz wohl erstmalig bei der Anwendung der *Gibbsschen* Phasenregel Eingang in die Chemie gefunden hat.

Für die Energetik der hier betrachteten Reaktionen hat sich, insoweit es sich um die Bildung von Salzen mit komplexen Ionen handelt, ein sehr fruchtbares Gebiet dadurch eröffnet, daß es *W. Biltz* und *H. Grimm* gelang, zwischen der Reaktionswärme *Q*, der Gitterenergie bzw. der Aufweitungsarbeit des unkomplexen Salzes und der Anlagerungsarbeit an

<sup>4</sup> *E. Cremer* und *F. Gatt*, *Radex-Rundschau* 1949, 144.

das freie Ion einfache Beziehungen aufzustellen. Über die neueste Entwicklung dieser Arbeitsrichtung soll im Abschnitt II, 2 berichtet werden.

## 2. Affinitätslehre, Thermochemie, Komplexchemie, Gitterbau, präparative Chemie.

Die im vorigen Abschnitt dargelegte Sachlage war der jungen physikalischen Chemie so einleuchtend, daß sie auf eine sorgfältige und auch in die Breite gehende experimentelle Überprüfung glaubte im großen und ganzen verzichten zu können. Etwa um die Jahrhundertwende faßte *W. Biltz* den großangelegten Plan, durch Messungen von Gleichgewichtsdrücken an den damals durch *A. Werner* eigentlich erst richtig in die Chemie eingeführten Komplexverbindungen eine systematische Affinitätslehre zu schaffen. Die Objekte waren zunächst fast ausschließlich Salz-Ammoniakate, die eines reversiblen thermischen Zerfalles im Sinne des eingangs dieser Mitteilung gegebenen Beispiels fähig waren. Während in der theoretischen Chemie der Begriff der Affinität als die maximale Arbeitsfähigkeit einer Reaktion eine zentrale Stellung einnahm, so war es (namentlich vor der Aufstellung des *Nernstschen* Wärmetheorems), doch nur für die wenigsten Reaktionen praktisch möglich, ihre Affinität auch nur halbwegs zuverlässig anzugeben. Hier aber bot sich eine solche Möglichkeit: Wenn man für die Ammoniakate zweier verschiedener Salze oder für zwei stöchiometrisch verschieden zusammengesetzte Ammoniakate des gleichen Salzes jene Temp.  $T_1$  und  $T_2$  ausfindig machte, bei welchen der Gleichgewichtsdruck gleich groß war, so war entsprechend der Gleichung für  $F$  (siehe vorigen Abschnitt) das Verhältnis  $T_1/T_2$  auch das Verhältnis der Affinität der zugehörigen Reaktionen. Man war aber ferner auch in die Lage versetzt, durch portionsweisen Ammoniakentzug und Messung des jeweils zugehörigen Gleichgewichtsdruckes an dem plötzlichen diskontinuierlichen Abfall des Druckes zu neuen konstanten Werten die während eines solchen „Abbaues“ auftretenden existenzfähigen Verbindungen zwischen Salz und Ammoniak und auch die zugehörigen Affinitäten anzugeben. Überdies ergaben sich dadurch wertvolle Hinweise bezüglich der damals noch keineswegs sichergestellten „Konstitution“ von Komplexverbindungen, und der Gipfel dieses Werkes wurde erreicht, als es nach dem ersten Weltkrieg möglich wurde, diese Ergebnisse mit den Röntgenuntersuchungen nach *Debye-Scherrer* zu einer gemeinsamen Auswertung zu vereinigen. In den späteren Jahren (diese Untersuchungsreihen erstrecken sich über volle vierzig Jahre) wurden von *W. Biltz* und seinen Schülern in ähnlicher Weise auch Polysulfide, Polyhalogenide, Phosphide und andere binäre Verbindungen untersucht.

Man muß feststellen, daß in der Tat die Mehrzahl der von *W. Biltz* und Mitarbeitern untersuchten Systeme das im vorigen Abschnitt be-

schriebene „klassische“ Verhalten wenigstens in ausreichender Näherung zeigten und damit der in diesem Abschnitt angedeuteten Auswertung fähig waren. Übrigens langte bei Systemen, welche völlig unbotmäßig waren, die Bezeichnung „Nihilismus“ als theoretische Erklärung aus. Andere Autoren, wie etwa *A. Simon*, *R. Fricke*, *O. Schmitz-Dumont*, und bei indirekten Methoden auch *R. Schenck* u. a. waren nicht mehr in der souveränen Lage, solche Anomalien mit einer Handbewegung abzutun, sie wurden für sie vielmehr der Ausgangspunkt neuer und fruchtbarer Probleme.

Nichtsdestoweniger müssen wir auch heute den uns hier interessierenden Reaktionstypus vielleicht in erster Reihe von dem Gesichtspunkt aus werten, welchen Beitrag er zur speziellen Affinitätslehre, Thermochemie, Erforschung der Konstitution und des Kristallgitterbaues und der präparativen Herstellung neuer klassischer, chemischer Verbindungen geleistet hat. So haben in den letzten Jahren *Fricke* und *Seitz*<sup>5</sup> die kristallinen Hydroxyde des Indiums und Scandiums, und *Feitknecht* und *Maget*<sup>6</sup> die Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiseitiger Metalle behandelt. Eine Zusammenfassung über die neueren Ergebnisse bezüglich der Metallhydroxyde und Oxyhydrate bringt *Glemser*<sup>7</sup>, wo auch die ausführliche neuere Literatur eingesehen werden muß. Über die Herstellung von Germanaten und deren verschiedene Hydratstufen hat *H. Nowotny* berichtet<sup>8</sup>.

### 3. Komplexverbindungen, welche nur im überkritischen Gebiet der gasförmigen Komponente existenzfähig sind.

In diesem Abschnitt soll auf eine Klasse von Verbindungen hingewiesen werden, welche nur im überkritischen Gebiete existenzfähig ist und daher bis jetzt der Beobachtung entgangen ist. Zur Erläuterung sind in dem oberen Teil der Abb. 1 für das System  $\text{FeCl}_2/\text{NH}_3$  in dem  $p/t$ -Diagramm die Reaktionsisochoren der in diesem System gemäß den Untersuchungen von *W. Biltz* und Mitarbeitern<sup>8</sup> existenzfähigen Verbindungen gezeichnet, das sind  $\text{FeCl}_2 \cdot 1 \text{NH}_3$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  und  $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ . Der Möglichkeit, noch höhere Ammoniakate durch weitere Steigerung des Druckes und Senkung der Temperatur herzustellen, ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß sich über dem Bodenkörper flüssiger Ammoniak kondensiert. Für diesen Zustand,  $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3/\text{NH}_3$  flüssig, ist der zugehörige Druck des gasförmigen Ammoniaks in seiner Abhängig-

<sup>5</sup> *R. Fricke* und *A. Seitz*, Z. anorg. Chem. **255**, 13 (1947).

<sup>6</sup> *W. Feitknecht* und *K. Maget*, Helv. Chim. Acta **32**, 1639 (1949).

<sup>7</sup> *O. Glemser*, Fortschr. Chem. Forsch. **2**, 273—310 (1951). — Vgl. ferner auch *E. Hartert* und *O. Glemser*, Naturwiss. **40**, 199 (1953). — *O. Glemser*, *U. Hauschild* und *G. Lutz*, Z. anorg. Chem. **269**, 93 (1952).

<sup>8</sup> *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, Z. anorg. Chem. **109**, 89, 111 (1919).

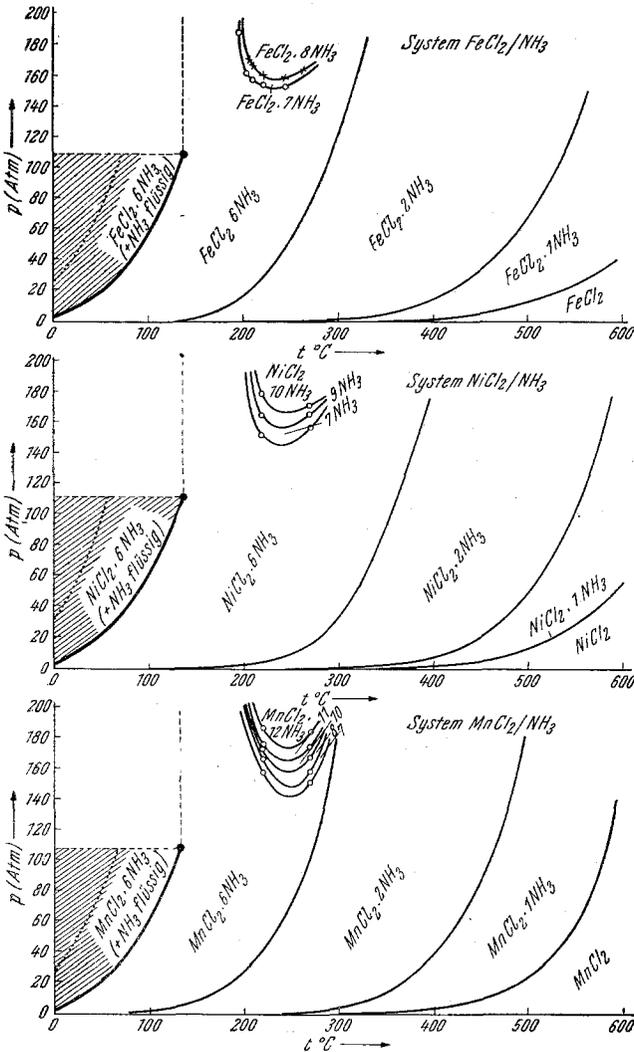


Abb. 1. Die Ammoniakate

- |                                       |  |  |
|---------------------------------------|--|--|
| $\text{FeCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ , | $\text{FeCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$    | $\text{NiCl}_2 \cdot 10 \text{NH}_3$   |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ , | $\text{NiCl}_2 \cdot 9 \text{NH}_3$ ,  | $\text{MnCl}_2 \cdot 10 \text{NH}_3$   |
| $\text{MnCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ , | $\text{MnCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ ,  | $\text{MnCl}_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ , |
|                                       | $\text{MnCl}_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ , | $\text{MnCl}_2 \cdot 12 \text{NH}_3$ , |
- welche nur im überkritischen Gebiet beständig sind.

keit von der Temperatur in dem oberen Teil der Abb. 1 links unten stark vollgezeichnet. Da wir von irgendwelchen Löslichkeiten des festen Bodenkörpers in der flüssigen Phase absehen können, ist diese Kurve identisch mit der Verdampfungskurve des flüssigen Ammoniaks. Es ist

also nicht möglich stabile Ammoniakate herzustellen, bei welchen der Gleichgewichtsdruck höher liegen würde als derjenige der Verdampfungskurve des flüssigen Ammoniaks. Denn selbst wenn sich eine solche Verbindung bilden würde, so würde ihr Ammoniak (dank des hohen Druckes; vgl. die punktierte Linie links von der Verdampfungskurve des flüssigen  $\text{NH}_3$ ) in die flüssige Phase herüberdestillieren.

Anders ist es hingegen, wenn man bei überkritischen Temp. (und entsprechend hohen Drucken) arbeitet, wo der Unterschied zwischen flüssiger und gasförmiger Phase nicht mehr besteht. Auf diese Weise ist es *Hüttig* und *Kollmann*<sup>9</sup> gelungen, auch noch höhere Ammoniakate, nämlich  $\text{FeCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$  mit einem nur schmalen Existenzgebiet und  $\text{FeCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$  mit anscheinend großem Existenzgebiet zu fassen (vgl. oberen Teil der Abb. 1).

Die Fähigkeit von Salzen höhere Ammoniakate zu bilden, deren Zersetzungsdruöcke höher liegen als der des flüssigen Ammoniaks (oder was dasselbe besagt: deren Zersetzungswärme kleiner ist als die Kondensationswärme des  $\text{NH}_3$ ), scheint recht allgemein zu sein. In dieser Weise charakterisierte Ammoniakate wurden auch bei dem  $\text{NiCl}_2$  und dem  $\text{MnCl}_2$  gefunden<sup>10</sup>.

In der gleichen Weise wie in dem oberen Teil der Abb. 1 sind in dem mittleren Teil die für das System  $\text{NiCl}_2/\text{NH}_3$  und im unteren Teil die für das System  $\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$  gültigen Existenzgebiete eingetragen. Es bestehen also im überkritischen Gebiete Verbindungen des  $\text{NiCl}_2$  mit 7, 9 und 10  $\text{NH}_3$  und Verbindungen des  $\text{MnCl}_2$  mit 7, 8, 10, 11 und 12  $\text{NH}_3$ . Für die beiden letzteren Systeme sind die Tensionskurven der überkritischen Verbindungen nur in zwei Punkten experimentell festgelegt und ihr Verlauf ist analog zu denjenigen des Systems  $\text{FeCl}_2/\text{NH}_3$  gezeichnet.

## II. Die Phasengrenzflächen.

### 1. Die Phasengrenzfläche starr/starr.

Der Zustand, in welchem sich die Berührung zwischen den beiden starren Phasen *A* und *AB* im Bodenkörper befindet, bestimmt den Wert des Gleichgewichtsdruckes, er ist aber auch für die Kinetik der Einstellung, wie auch für die spezifischen Eigenschaften des Bodenkörpers als Ganzes betrachtet, von entscheidender Bedeutung, wobei den Chemiker insbesondere die Reaktivität und die adsorptiven und katalytischen

<sup>9</sup> *G. F. Hüttig* und *O. Kollmann*, Mh. Chem. 82, 735 (1951).

<sup>10</sup> Es ist natürlich auch denkbar, daß solche höhere Ammoniakate als instabile, zersetzliche Verbindungen im unterkritischen Gebiete gefaßt werden, oder aber vielleicht auch als stabile Verbindungen, wenn sie unter flüssigem  $\text{NH}_3$  lagern, auf welches ein hoher mechanischer Druck ausgeübt wird. Vgl. hierzu auch *W. Biltz* und *E. Rahlfs*, Höhere Ammoniakate von Halogeniden aus der Eisengruppe. Z. anorg. Chem. 148, 145 (1925).

Eigenschaften interessieren<sup>11</sup>. Hiervon wird in den nachfolgenden Abschnitten noch mehrfach die Rede sein müssen.

Wir müssen uns diese Phasengrenzfläche zumindest in den ersten Zeiten ihres Daseins als eine molekulare Verzahnung der Phasen  $A$  und  $AB$  vorstellen. Insofern die beiden Phasen nicht befähigt sind stabile kristallographische Verwachsungen einzugehen (und es sind kaum Fälle bekannt, wo eine solche stabile Verwachsungsfähigkeit zwischen  $A$  und  $AB$  festgestellt wäre), müssen die in der Phasengrenzfläche liegenden Moleküle im Vergleich zu den übrigen Molekülen in einem Zustand erhöhter freier und gesamtener Energie sein. Von diesem anomalen Zustand muß angenommen werden, daß er sich, allmählich abklingend, verhältnismäßig tief (beispielsweise  $10^{-5}$  cm)<sup>12</sup> in das Innere fortsetzt, so daß es sinnvoller ist, von einem Phasengrenzraum, statt von einer Phasengrenzfläche zu sprechen.

Im Verlaufe einer Reaktion ist die Phasengrenzfläche in einem ständigen Fortschreiten begriffen. Man kann dies auch als ein kontinuierliches Verschwinden alter Grenzen und Entstehen neuer Grenzen beschreiben. Dabei muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Zustände etwas verschieden charakterisiert sind, je nachdem, ob  $A$  auf Kosten von  $AB$  (= Abbau) im Vormarsch ist, oder ob der Vorgang im entgegengesetzten Sinne (= Aufbau) fortschreitet.

Nach erfolgter Einstellung des Gleichgewichtsdruckes bleibt natürlich auch die Phasengrenzfläche an dem gleichen Ort. Da in den betrachteten Fällen der Zustand einer gegenseitigen molekularen Verzahnung durch einen höheren Gehalt an freier Energie gekennzeichnet ist als der Zustand, in welchem eine bloße Berührung oder überhaupt eine isolierte Lage der beiden festen Phasen  $A$  und  $AB$  vorliegt, so muß der letzte Vorgang der Gleichgewichtseinstellung in einer „Entzahnung“ der beiden festen Phasen bestehen, wodurch also die Phasengrenzfläche starr/starr in dem oben gebrauchten Sinne überhaupt aus dem System verschwindet und der Bodenkörper nur noch den Charakter eines aus den beiden festen Stoffen gebildeten Gemisches annimmt.

Dieser meist langsam verlaufende Alterungstypus läßt sich auch von dem Standpunkt der Oberflächenenergetik verstehen. Hier bedeutet eine molekulare Verzahnung eine Art gegenseitiger Benetzbarkeit der festen Stoffe, welche um so kleiner ist, je größer die Oberflächenspannung in der Phasengrenzfläche ist. In den hier betrachteten Fällen ist wohl diese Benetzbarkeit gering und entspricht nur einem während des Reaktionsablaufes entstandenen aufgezwungenen Zustand, der sich schließlich in der Richtung einer Bildung von isolierten Phasen entspannt.

<sup>11</sup> G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **37**, 631 (1931).

<sup>12</sup> Über solche Tiefenwirkungen infolge Berührung vgl. beispielsweise G. F. Hüttig, K. Torkar und H. Torkar, Metallkundl. Ber. **16**, 1 (1951).

Unsere Kenntnisse über den Zustand und die Alterungsvorgänge in der Phasengrenzfläche  $A/AB$  haben in den letzten Jahren wertvolle Bereicherungen erfahren. Wir müssen uns mit dem Hinweis auf die Untersuchungen von *Macdonald*<sup>13</sup> über die Bildung und das Wachstum von Keimen bei der Zersetzung von Festkörpern und von *Bradley*<sup>14</sup> über die Wachstumsgeschwindigkeit von Keimen bei der Entwässerung von Hydraten und die in diesen beiden Arbeiten zitierte Literatur begnügen. Besonders wertvoll ist es, daß *W. E. Garner*, in dessen Schule diese Untersuchungen eine besondere Pflegestätte erfahren haben, unsere Kenntnisse

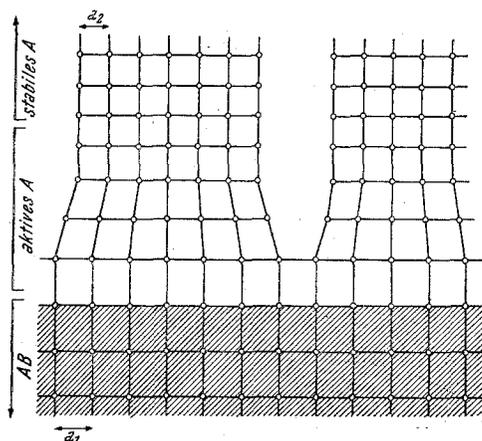


Abb. 2. Schema eines Überganges des Gitters  $AB$  in das Gitter  $B$ .

in einem zusammenfassenden Vortrag über die Grenzflächenprozesse bei Feststoffreaktionen bereichert hat<sup>2</sup>. In der Abb. 2 ist ein Schema eines unkomplizierten Falles gezeichnet, wie er bei dem Übergang von  $Mg(OH)_2$  (Brucit) in  $MgO$  (Periklas) prinzipiell zutreffen dürfte<sup>15</sup>. Die Maschenweite des Grundnetzes des hexagonalen Brucits beträgt  $a_1 = 3,12 \text{ \AA}$ , auf welcher der kubische Periklas mit einer Maschenweite von  $a_2 = 2,97 \text{ \AA}$  orientiert aufwächst. Durch die Anpassung der Aufwachsfläche des Periklas an die etwas größeren Dimensionen der anliegenden Brucitschicht wird ein Dehnungs- und Spannungszustand erzeugt, der sich in den anschließenden Schichten mehr und mehr ausgleicht. Von diesem Dehnungszustand werden so viele Schichten erfaßt, daß die *Debye-Scherrer*-Aufnahme eine Vergrößerung der Netzebenenabstände anzeigen und das  $MgO$  doppelbrechend erscheint<sup>16</sup>.

<sup>13</sup> *J. Y. Macdonald*, Trans. Faraday Soc. 47, 860 (1951).

<sup>14</sup> *R. S. Bradley*, Trans. Faraday Soc. 47, 630 (1951).

<sup>15</sup> *W. Büssem* und *F. Köberich*, Z. physik. Chem., Abt. B 17, 310 (1932).

— Vgl. hierzu *J. François*, C. r. acad. sci., Paris 230, 2183 (1950) bezüglich der Zersetzung eines Nickelkarbonates und *J. Garrido*, Ion (Madrid) 11, 453 (1951).

<sup>16</sup> Über die stabilen Verwachsungen zweier starrer Oberflächen vgl. die ausführliche Zusammenstellung bei *A. Neuhaus*, Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. 29/30, 136 (1950/51).

## 2. Die Phasengrenzflächen starr/gasförmig

sind als Adsorptionslehre Gegenstand eines eigenen umfangreichen Forschungsgebietes. Es sei insbesondere auch hingewiesen auf die Untersuchungen von Oberflächenfilmen, wie sie sich unter der Einwirkung eines Gases auf der Oberfläche eines festen Stoffes ausbilden<sup>17</sup>. Auf der erwähnten Tagung<sup>2</sup> wurden Vorträge über hierher gehörige Themen gehalten von *R. Suhrmann* (Elektronische Wechselwirkung zwischen chemisorbierten Molekülen und adsorbierender Oberfläche) und von *R. M. Barrer* (Strukturelle Sorption und heterogenes Gleichgewicht).

In unmittelbarer Beziehung zu den uns hier beschäftigenden Belangen gehört die Frage, in welcher Weise sich die Adsorption auf die Oberflächen der festen Phasen und den Phasengrenzflächen auf die Statik (vgl. insbesondere Kap. IV) und die Kinetik (vgl. Kap. V) unseres Reaktionstyps auswirkt. Des ferneren ergibt sich hier die Frage nach der Relation zwischen den energetischen Daten eines richtigen stöchiometrisch-chemischen Vorganges, der womöglich dem im Kap. I behandelten klassischen Typus recht nahe kommt, und den energetischen Daten der Chemosorption. Hier ist die Problematik folgendermaßen gegeben: Nach *W. Biltz* und *H. G. Grimm*<sup>18</sup> kann die bei einer Additionsreaktion (z. B. Salz + Ammoniak  $\rightarrow$  Ammoniakat) beobachtete Bildungswärme =  $Q$  Cal gedanklich in zwei Teile zerlegt werden. Der erste besteht in einer Erweiterung des Ionenabstandes im ursprünglichen Kristallgitter auf den Abstand, den die Ionen im Ammoniakat besitzen. Hierzu ist eine Arbeitsleistung gegen die Gitterenergie des Salzes (= Aufweitungsarbeit =  $E$  Cal) vonnöten. Der zweite Vorgang ist die Anlagerung von  $m$  Molekülen Ammoniak an die Kationen des geweiteten Gitters. Hierbei wird die Arbeit  $A'$  Cal pro Mol Salz geliefert. Die Differenz beider Beträge ist die beobachtete Reaktionswärme  $Q = A' - E$ . Während  $E$  nur von der physikalischen Natur des Salzes abhängt, bedeutet  $A'$  einen von den speziellen physikalischen Einflüssen seitens des Salzkristalles weitgehend befreiten spezifischen Arbeitsbeitrag. In vollkommenerer Weise würde diese spezifische Affinität des Ammoniaks erst bei einem isolierten, also aus dem Gitterverband herausgenommenen Kation erscheinen. So werden beispielsweise für den Vorgang  $\text{CaBr}_2 + 6 \text{NH}_3 \rightarrow \text{CaBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  angegeben die Werte  $Q = 83$  Cal,  $A' = 179$  Cal und  $E = 96$  Cal, das würde für die Anlagerung von 1 Mol  $\text{NH}_3$  im Mittel ergeben ein  $\bar{A}' = 179 : 6 = 30$  Cal. Für die Chloride, Bromide und Jodide des Kalziums,

<sup>17</sup> Vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht von *H. Grubitsch*, Finska Kemistsamfundets Middelanden, Nr. 1—2 (1951).

<sup>18</sup> *W. Biltz* und *H. G. Grimm*, *Z. anorg. Chem.* **145**, 63 (1925). — *W. Biltz*, *Naturwiss.* **13**, 500 (1925).

Strontiums und Bariums liegen die letzteren Werte durchwegs innerhalb der Grenzen  $\bar{A}' = 25$  bis 30.

Nun läßt sich voraussehen, daß dies auch — wenigstens größenordnungsmäßig — der Wert für die zu beobachtende Adsorptionswärme  $= Q$  Cal sein soll, wenn sich unmittelbar an der Oberfläche des Salzes eine molekulare Schicht von Ammoniak chemisorptiv anlagert. Denn die Adsorption ist dadurch gekennzeichnet, daß hierbei keine Aufweitungs-

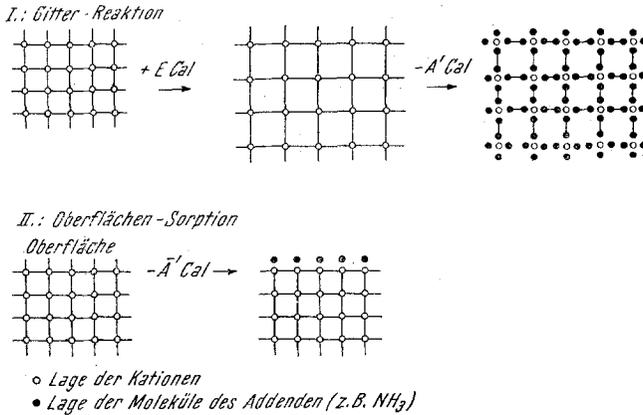


Abb. 3. Zu den Relationen der thermochemischen Daten einer stöchiometrisch-chemischen Addition und einer Chemisorption.

arbeit geleistet wird, daß also  $E = \text{Null}$  bzw.  $Q = A'$  wird und daß man aus trivialen komplex-chemischen Überlegungen annehmen muß, daß im ungedehnten Gitterzustand jedes Kation nur *eine* Koordinationsstelle (hier für die Absättigung mit 1 NH<sub>3</sub> Molekül) frei hat, so daß hier  $A' = \bar{A}'$  zu setzen ist. Diese Verhältnisse sind in der Abb. 3 bildlich veranschaulicht.

*E. Lanzner* und *A. Sonntag*<sup>19</sup> haben in meinem Institut bei verschiedenen Temp. die Adsorptionsisothermen von Ammoniak an Bariumchlorid bzw. an Natriumchlorid beobachtet und daraus für die Gebiete des monomolekularen Belages aus den Temperaturgradienten der Isosteren die Wärmetönung  $Q$ /pro 1 Mol adsorbierten NH<sub>3</sub> berechnet. So ließ sich dieser Wert in bezug auf BaCl<sub>2</sub> etwa mit 25 Cal abschätzen, was also mit der *W. Biltz-Grimmschen* Theorie in vollem Einklang stehen würde, wohingegen der entsprechende Wert für die Versuche mit NaCl als Adsorbens entsprechend der geringeren Ladung des Na<sup>+</sup> (im Ver-

<sup>19</sup> Unveröffentlichte Versuche, deren ausführlichere Mitteilung in der nächsten Zeit geplant ist.

gleich zu dem  $Ba^{2+}$ ) im Mittel nur 15 Cal ergab. Man darf also schließen, daß die von *W. Biltz* und Mitarbeitern in umfassender Weise experimentell begründete systematische Verwandtschaftslehre auch die Grundlage für die bis jetzt völlig vernachlässigte Verwandtschaftslehre der *Oberflächenverbindungen* (Chemosorptionen) geben kann. In qualitativer Beziehung sei darauf hingewiesen, daß gemäß dieser Betrachtungsweise die Chemosorption immer mit einer größeren Affinität vor sich gehen muß, als die Bildung irgendeiner richtigen dreidimensionalen Verbindung, da im letzteren Fall durch Aufweitung des Adsorbengitters notwendigerweise Affinität verlorengehen muß<sup>20</sup>.

Zu den vorangehend zitierten Versuchsergebnissen von *E. Lanzner*, *A. Sonntag* (gemeinsam mit *G. F. Hüttig* und *G. Glowitsch*) möge bereits hier das Folgende festgehalten werden: Eine besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, daß die Oberfläche des Adsorbens frei von allen Fremdgasen sei; bei Natriumchlorid wurde mit weitgehend gereinigtem und getrocknetem Ammoniakgas gespült, das bei erhöhten Temp. im Hochvak. immer wieder entfernt wurde. Bei Bariumchlorid wurde gelegentlich auch so gearbeitet, daß zunächst Bedingungen eingehalten wurden, unter welchen sich die Verbindung  $BaCl_2 \cdot 8 NH_3$  bildet und diese dann bei hohen Temp. im Vak. zersetzt wurde; auf diese Weise erfolgte also auch eine Spülung mit  $NH_3$  „von Innen“ heraus. — Um bequem meßbare Drucke (etwa 0,1 bis 3 Torr) zu beobachten, mußten bei dem Natriumchlorid die Adsorptionsisothermen in den Gebieten von etwa 0 bis 50° C aufgenommen werden, hingegen bei dem Bariumchlorid — entsprechend der festeren

<sup>20</sup> Hierzu bemerkte in der Diskussion *R. M. Barrer* (Aberdeen): In der Natur kommen gewisse Aluminosilikatkristalle vor, welche Kanäle von genügender Breite haben, um Ammoniak einzulagern, und die dieses Gas ohne merkliches Schwellen oder Schrumpfen aufnehmen. Kationen (für elektrische Neutralität benötigt) sind auch in diesen Kanälen, und Kationen und das polare Sorbat sind eng verbunden. In einem dieser Mineralien, Analcit, beträgt die Okklusionswärme von Ammoniak ungefähr 12 bis 13 Cal. Hier ist Natrium das Kation in den Zwischenräumen, und die Wärme liegt ganz nahe der von *Hüttig* angegebenen Zahl von ungefähr 13 Cal (nach neueren Messungen im Mittel 15 Cal — Anm. des Verf.) für Oberflächen-sorption von Ammoniak auf NaCl. In einem anderen dieser Mineralien, Chabazit, in welchem Ca das hauptsächlichste Kation ist, ist die anfängliche Okklusionsenergie von Ammoniak mit etwa 30 Cal recht ähnlich dem Werte von ungefähr 25 Cal für die Oberflächen-sorption von Ammoniak auf  $BaCl_2$ , der von *Hüttig* zitiert wurde.

In einem dritten dieser Mineralien, Stilbit, sind die Kationen durch verschiedene andere Kationen ersetzt worden, und die Okklusion von Wasser wird in jedem in ausgetauschter Form gemessen. Hier wurde festgestellt, daß die Affinität zwischen Wasser und Kristall im Maße der Polarisationsfähigkeit der Kationen anstieg. Dieses Ergebnis deutet auf einen physikalischen Ursprung der Wechselwirkungsenergie hin, z. B. Ion-Dipol und Ionen-induzierte Dipolprozesse. Ich nehme an, daß sich noch mehr Anhaltspunkte über die Natur der Bindung von Ammoniak in solchen Aluminosilikaten ergeben werden als bei Kristallen, deren Struktur sich ändern muß, um die  $NH_3$ -Moleküle einzulagern.

Bindung des  $\text{NH}_3$  — in Temperaturgebieten, welche etwa zwischen 150 und 180° C lagen. — Für das Natriumchlorid wurde bei den „im Aufbau“ erhaltenen Isothermen etwas höhere Drucke beobachtet als bei dem „Abbau“. Bezeichnet man mit  $\nu$  die Anzahl Millimole  $\text{NH}_3$ , welche bei vollständigem monomolekularem Belag auf der Oberfläche von 1 Mol des Pulvers Platz haben, so errechnen sich aus den Isothermen für eine adsorbierte Menge  $= \nu/2$  aus den Aufbaukurven  $Q = 15$  Cal, aus den Abbaukurven  $Q = 17$  Cal. Im Zustand der Adsorption tritt also mit der Zeit eine Verfestigung ein; genauere diesbezügliche Untersuchungen haben ergeben, daß sich diese Verfestigung (zumindest näherungsweise) nach einer  $e$ -Potenz einem Grenzwert nähert (Alterung nach einer Reaktion erster Ordnung). In allen Fällen ist bei zunehmender Menge des Oberflächenbelages in dem Intervall Null bis  $\nu$  eine deutliche Abnahme des  $Q$ -Wertes feststellbar. Der aus den Isothermen (nach *Langmuir-Hüttig*<sup>21</sup>) errechnete  $\nu$ -Wert ist ebenso groß wie derjenige, der sich aus der mikroskopisch ermittelten Oberfläche ergibt, wenn man annimmt, daß jedem  $\text{Na}^+$  ein  $\text{NH}_3$  zugeordnet ist; in unserem Fall ergab sich nach beiden Verfahren  $\nu \approx 0,4$ . Insbesondere bei Bariumchlorid kann man feststellen, daß bei Adsorption und nachfolgender Desorption der Wert der adsorbierenden Oberfläche vergrößert wird. Erscheinungen dieser Art liegen sicher auch dort vor, wo durch die Spülung eines festen Stoffes mit einem inerten Gas eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit eintritt.

### III. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der analytisch-chemischen Zusammensetzung des Bodenkörpers („Abbau-Isothermen“).

#### 1. Die *Gibbssche* Funktion: $p = \text{konstant}$ .

Die im Kap. I dargelegten Grundlagen der klassischen Thermodynamik haben Voraussetzungen, denen zufolge sich in dem gesamten Verlauf einer isothermen Zersetzung, unabhängig von der analytischen Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers, immer der gleiche konstante Gleichgewichtsdruck  $= p$  einstellen muß. Wir sprechen von einer *Gibbsschen Funktion*  $p = \text{konstant}$ . In der Abb. 4 ist ein solches Verhalten durch die mit  $\alpha = 0$  bezeichnete Kurve graphisch dargestellt. Dasselbst ist auf der Ordinate der Gleichgewichtsdruck  $p$  und auf der Abszisse die Anzahl Mole  $B$  ( $= n$ ) pro 1 Mol  $A$ , wie sie der Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers entsprechen, aufgetragen.

#### 2. Die *Langmuirsche* Funktion:

$$p = K \left( \frac{n}{n_0 - n} \right).$$

Im Vergleich zu den immerhin zahlreichen Systemen, für deren Abbau die *Gibbssche* Funktion zumindest mit hinreichender Näherung gilt, gibt es eine noch größere Anzahl von Systemen, welche mehr oder minder starke Abweichungen aufweisen. Die in der Abb. 4 mit  $\alpha = 0,1$  oder

<sup>21</sup> G. F. Hüttig, Mh. Chem. 78, 177 (1948).

0,25 eingezeichneten Kurven zeigen die Art von häufig beobachteten Abweichungen.

In der Tat zeigt die folgende unter den anscheinend selbstverständlichsten Voraussetzungen durchgeführte Überlegung, daß das klassische *Gibbssche* Verhalten — ohne besondere komplizierte Annahmen — gar nicht zutreffen kann.

Unter der Annahme, daß sich alle Moleküle in der  $AB$ -Phase untereinander gleich verhalten, also auch die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit haben und daß das Analoge auch für die Reaktionsfähigkeit der Moleküle in der  $A$ -Phase gilt, muß für die bei konstanter Temp. betrachtete Geschwindigkeit ( $= v_1$ ) der  $AB$ -Bildung der Ausdruck

$$v_1 = k_1 [A] \cdot p$$

und für die Geschwindigkeit ( $= v_2$ ) des Zerfalles der Ausdruck

$$v_2 = k_2 [AB]$$

gültig sein. Hierin bedeuten  $k_1$  und  $k_2$  individuelle Geschwindigkeitskonstanten und  $[A]$  bzw.  $[AB]$  die absoluten Mengen dieser Stoffe in dem betrachteten Zeitpunkt. Gleichgewicht besteht dann, wenn  $v_1 = v_2$  ist, wenn also

$$p = K \frac{[AB]}{[A]}$$

ist, wobei der Quotient  $k_2/k_1$  als Konstante  $K$  gesetzt wurde.

Bringen wir diese Gleichung auf eine allgemeine Form, indem wir annehmen, daß sich entsprechend der chemischen Reaktionsgleichung auf je 1 Mol des Stoffes  $A$   $n_0$  Mole des Stoffes  $B$  anlagern und daß bei dem betrachteten System entsprechend der Bruttoanalyse auf je 1 Mol des Stoffes  $A$   $n$  Mole des Stoffes  $B$  im Bodenkörper enthalten sind, so ergibt sich

$$p = K \left( \frac{n}{n_0 - n} \right) = \text{Langmuirsche Funktion.}$$

Diese Gleichung würde besagen, daß der Gleichgewichtsdruck  $p$  keineswegs eine Konstante ist, sondern daß  $p$ , je nach der Menge der im Bodenkörper gebundenen flüchtigen Komponente, alle Werte von Null bis Unendlich kontinuierlich durchschreiten kann. Eine graphische Darstellung einer solchen Funktion ist in der Abb. 4 in der mit  $\alpha = 1$  bezeichneten Kurve gegeben, wobei dort für  $n_0 = 1$  und für  $K = 50$  gesetzt ist.

Die Gültigkeit dieser Gleichung besagt, daß der Bodenkörper im Verlaufe des Abbaues kontinuierlich einphasig von der Zusammensetzung  $AB_{n_0}$  in  $A$  übergeht. Manche dem kolloiden Zustande nahestehende Systeme scheinen sich wenigstens näherungsweise dieser Gesetzmäßig-

keit anzupassen. Möglicherweise sind manche Systeme, für welche die *van 't Hoff'sche* Gleichung als zuständig angenommen wurde, nicht dort, sondern hier einzuordnen (vgl. hierzu in Abb. 4 die graphische Darstellung dieser beiden Funktionen). Eine beherrschende Stellung nimmt bekanntlich die *Langmuir'sche* Funktion dort ein, wo der Gleichgewichtsdruck einer adsorptiven, nur auf der Oberfläche von *A* haftenden Bindung der gasförmigen Komponente entspricht. Grundsätzlich fallen solche Adsorptionsgleichgewichte nicht aus dem Rahmen dieses Kapitels heraus, nur daß man zweckmäßigerweise statt von Phasen von Phasengrenzflächen und statt von Phasengrenzflächen von Phasengrenzlinien sprechen wird.

Angesichts der einleuchtenden Voraussetzungen, unter welchen die *Langmuir'sche* Funktion abgeleitet worden ist, ist die Frage naheliegend, wie denn überhaupt die Realisierbarkeit der *Gibbs'schen* Funktion erklärt werden soll. Die *Gibbs'sche* Funktion kann nur dann zutreffen, wenn an der Ausbildung des Gleichgewichtsdruckes *ausschließlich* nur die in den Phasengrenzflächen zwischen *A* starr und *AB* starr liegenden Moleküle beteiligt sind; daß diesen Molekülen, dank ihres höheren Gehaltes an freier Energie, auch eine höhere Reaktivität zukommen muß, ist nach den Ausführungen des Kap. II verständlich. Dann ist unabhängig von der Größe dieser Phasengrenzfläche das Verhältnis der in ihr liegenden Moleküle *A* : *AB* und auch die spezifische Beschaffenheit immer die gleiche. Wir haben dann wirklich die vollständige Analogie zur Thermodynamik des Sättigungsdruckes einer Flüssigkeit, welche auch unabhängig von der Größe der Oberfläche und von der Menge der sonst noch vorhandenen, nicht mehr in der Oberfläche liegenden Moleküle ist. Der gesamte Ablauf einer Zersetzung oder eines Wiederaufbaues geht in einem solchen Falle mit zwei festen Phasen konstanter Zusammensetzung und Beschaffenheit vor sich.

### 3. Die *Boylesche* Funktion: $p = k' n$ .

Die *Langmuir'sche* Funktion vereinfacht sich auf obige *Boylesche* Funktion, wenn *n* im Vergleich zu  $n_0$  sehr klein ist. Aus der Abb. 4 kann man ersehen, daß die dort aufgenommene graphische Darstellung einer *Langmuir'schen* Funktion praktisch von  $n = \text{Null}$  bis etwa  $n = 0,15$  (also etwa über 15% des Wertes von  $n_0 = 1$ ) geradlinig, also der *Boyle'schen* Funktion entsprechend verläuft. Der historisch ersten, der sogenannten *W. Biltz-Freundlich'schen* Adsorptionsisotherme lag in ihrer ursprünglichen Fassung auch diese einfache Proportionalität zugrunde, bis sich *W. Biltz* entschloß, den bei höheren *n*-Werten auftretenden Abweichungen durch Einführung eines empirischen Exponenten Rechnung zu tragen. Die eigentliche Domäne der *Boyleschen* Funktion sind natürlich die Gase, wo aber auch ihre Exaktheit in dem Maße abnimmt, als

das Eigenvolumen der Gasmoleküle im Vergleich zu dem gesamten zur Verfügung stehenden Gasraum zunimmt.

#### 4. Die *van 't Hoff*sche Funktion: $\ln(p/p_0) = -k/n$ .

Diese Gleichung stellt eine Übertragung<sup>22</sup> der von *van 't Hoff* für die idealen flüssigen Lösungen aufgestellten Gleichung auf starre Systeme dar, wie sie näherungsweise in den Zeolithen realisiert sein könnten. Man stelle sich hierbei vor, daß die Moleküle der Komponente  $B$  innerhalb des Kristallgitters (oder allgemein der starren Anordnung) von  $A$  sich bewegen (diffundieren, „herumvagabundieren“), so daß bei jedem  $B$ -Gehalt des Bodenkörpers, der kleiner ist als es der stöchiometrischen Zusammensetzung (oder sonst einer oberen Grenze) des Bodenkörpers  $AB$  entspricht, der Körper  $A$  immer gleichmäßig von  $B$  durchdrungen ist und der Abbau in seinem ganzen Verlauf einphasig erfolgt. In der obigen Gleichung bedeutet  $p_0$  den Sättigungsdruck, den  $B$  als reine Flüssigkeit bei der isothermen Beobachtungstemp. hat und  $k$  eine Konstante. In der Abb. 4 ist schwach gestrichelt eine Kurve eingezeichnet, welche die *van 't Hoff*sche Gleichung befolgt. Hierbei ist für  $p_0 = 1005$  und für  $k = 1500$  eingesetzt worden. Man sieht, daß diese Funktion innerhalb weiter Druckgebiete mit der *Langmuir*schen Funktion praktisch identisch verlaufen kann. Untersuchungen über diese Art der Wasserbindung („osmotische“ Bindung) sind von *Glemser*<sup>23</sup> mitgeteilt worden.

#### 5. Die *Thomson-Zsigmondysche* Gleichung:

$$\ln(p/p_0) = -(2\sigma M)/(RTDr)$$

ist dort anwendbar, wo sich die flüchtige Komponente  $B$  als Flüssigkeit in Kapillaren des festen Stoffes  $A$  befindet. Hierbei bedeutet  $p_0$  wieder den Sättigungsdruck der reinen Flüssigkeit  $B$  an der ebenen Oberfläche,  $\sigma$  die Oberflächenspannung (Dyn/cm),  $M$  das Molekulargewicht, wie es sich aus den Dampfdichtebestimmungen ergibt,  $r$  den Krümmungsradius der Kapillaren (cm),  $D$  die Dichte der Flüssigkeit,  $T =$  die Temp.  $^{\circ}K$  und  $R = 83,16 \cdot 10^6$  cm.

Die obige Gleichung stellt an sich noch keine Adsorptionsisotherme dar, insolange die Funktion  $r = f(n)$  nicht festgelegt ist. Eingedenk des Umstandes, daß sich bei einer fortschreitenden Bewässerung zuerst die Kapillaren von dem kleinsten Radius anfüllen und dann der Reihe nach die Anfüllung der Kapillaren mit wachsendem Radius erfolgt, soll in der obigen Funktion unter  $r$  der Radius jener Kapillaren verstanden werden, in welchen der Flüssigkeitsmeniskus steht, wenn die Aufnahme der

<sup>22</sup> G. F. Hüttig, Fortschr. Chemie, Physik und physik. Chemie 18, 5 (1924).

<sup>23</sup> O. Glemser, Z. anorg. Chem. 252, 305 (1944).

Flüssigkeit bis zu dem Wert  $n$  fortgeschritten ist. Ein sehr einfacher Fall liegt dann vor, wenn alle Kapillaren den gleichen Radius haben, also  $r = \text{konstant}$  ist, wie dies für manche kolloide Präparate, insbesondere aber für Filter angestrebt wird. In einem solchen Fall muß auch  $p = \text{konstant}$  werden und es liegt eine Isotherme vor, welche *formal* gleich der *Gibbsschen* Funktion ist. Bei den natürlich entstandenen Gelen wird sich der gesamte Kapillarraum auf Kapillaren verteilen, deren Durchmesserhäufigkeit sich manchmal durch die *Maxwellsche*, allenfalls manchmal auch durch die *Gaußsche* Funktion darstellen läßt. In solchen Fällen werden Abbauisothermen beobachtet, deren Verlauf qualitativ an die in der Abb. 4 gezeichneten Kurven (beispielsweise die mit  $\alpha = 0,5$  bezeichnete) erinnern. In dem Punkt  $\partial_p/\partial n^2 = \text{Null}$  werden gerade solche durch einen bestimmten Radius gekennzeichneten Kapillaren von der Entleerung erfaßt, welche prozentual den größten Anteil des gesamten Kapillarvolumens bilden. Die *Thomson-Zsigmondysche* Gleichung ist difinitionsgemäß für kolloide Systeme (wie beispielsweise Gele) zuständig<sup>24</sup>.

## 6. Idealisierte Grenzfälle der Isothermen.

Die *Gibbssche*, *Langmuirsche*, *Boylesche* und *van 't Hoffsche* Funktion beschreiben eine Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes  $p$  von der Bruttozusammensetzung  $n$  des Bodenkörpers, wie sie nur als idealisierte *Grenzfälle* des tatsächlich beobachtbaren Verhaltens angesprochen werden können. Wir wollen zu diesen Grenzfällen auch noch jene rechnen, bei welchen die in dem Bodenkörper enthaltene Flüssigkeit sich in Kapillaren befindet, deren gesamte Entleerung gemäß der *Thomson-Zsigmondyschen* Gleichung stattfindet. Immerhin werden — vielleicht in der Mehrzahl der Fälle — Abbauisothermen zur Beobachtung gelangen, welche sich recht befriedigend einem der idealen Grenzfälle angleichen. In solchen Fällen ist es dann möglich, über die im Verlaufe des Abbaues im Bodenkörper auftretenden Phasen und über die Art der Bindung der Moleküle der Komponente  $B$  in diesen Phasen Aussagen zu machen.

Bedenken wir, daß die im Verlaufe eines vollständigen Abbaues oder Aufbaues auftretenden starren Phasen entweder eine singuläre oder variable Zusammensetzung haben können, daß die Art der Bindung der Moleküle  $B$  in diesen Phasen entweder ortsfest oder osmotisch oder kapillar sein kann, daß schließlich die Stoffe  $AB$  bzw.  $A$  kristallisiert oder amorph auftreten können, so ergeben sich, rein papiermäßig betrachtet, zwölf Kombinationsmöglichkeiten. Für jede dieser Kombinationen läßt sich — insofern sie überhaupt realisierbar sind — angeben, welche der

<sup>24</sup> Vgl. den Bericht über das Symposium über kolloide Wasserbindung, beispielsweise bei *H. R. Kruyt*, Chem. Weekbl. **39**, 400 (1942).

für die idealisierten Grenzfälle aufgestellten Funktionen in einem solchen Falle zutreffen. Das ist in der Tabelle 1 geschehen.

Tabelle 1. Beziehungen zwischen der Charakteristik des starren Bodenkörpers und der zuständigen idealen Grenzfunktion.

	Charakteristik des starren Bodenkörpers	Isothermenfunktion
	Bindung	
A	Singuläre Zusammensetzung, ortsfest, kristallisiert...	<i>Gibbs</i>
B	„ „ „ „ amorph .....	( <i>Gibbs</i> )
C	„ „ osmotisch, kristallisiert.	—
D	„ „ „ „ amorph ....	—
E	„ „ kapillar, kristallisiert ..	—
F	„ „ „ „ amorph .....	—
G	Variable Zusammensetzung, ortsfest, kristallisiert ...	( <i>Langmuir</i> )
H	„ „ „ „ amorph .....	<i>Langmuir</i>
I	„ „ osmotisch, kristallisiert .	<i>van 't Hoff</i>
J	„ „ „ „ amorph .....	<i>van 't Hoff</i>
K	„ „ kapillar, kristallisiert ...	<i>Th.-Zsigmondy</i>
L	„ „ „ „ amorph .....	<i>Th.-Zsigmondy</i>

Da es kontinuierliche Übergänge zwischen dem kristallisierten und dem amorphen Zustand, ferner zwischen ortsfester und osmotischer, bzw. ortsfester (adsorptiver) und kapillarer, bzw. osmotischer und kapillarer Bindung und schließlich auch einen Übergang zwischen der singulären Zusammensetzung über eine begrenzte Löslichkeit zur vollständigen variablen Zusammensetzung gibt, wird man auch damit rechnen müssen, daß die vorangehend aufgestellten idealen Grenzfunktionen vielfach als Superposition von zwei Funktionen zur Beobachtung gelangen.

7. Der kontinuierliche Übergang zwischen der *Gibbsschen* und der *Langmuirschen* Funktion

$$p = K \left( \frac{n}{n_0 - n} \right)^\alpha.$$

Es ist geradezu die Regel, daß die im Abbau erhaltenen Isothermen eines kristallisierten Stoffes eine Zwischenstellung zwischen der *Gibbsschen* und der *Langmuirschen* Funktion einnehmen, also eine Superposition zwischen diesen beiden Prinzipien realisieren. Es ist also keineswegs immer so, daß *nur* die in den Phasengrenzflächen starr/starr liegenden Moleküle einen Einfluß auf die Ausbildung des Gleichgewichtsdruckes haben, oder aber daß *alle* Moleküle der gleichen chemischen Zusammensetzung in der gleichen Weise daran beteiligt sind, sondern es werden meist die in den *Phasengrenzflächen starr/starr* liegenden Moleküle

einen mehr oder minder hohen Einfluß haben als die in anderen Nachbarschaften gelagerten Moleküle, ohne daß aber der Einfluß der letzteren gleich Null ist.

Ein mathematischer Ausdruck, der die beiden Grenzfälle und einen dazwischen liegenden kontinuierlichen Übergang erfaßt, ist gegeben durch den Ausdruck

$$p = K \left( \frac{n}{n_0 - n} \right)^\alpha,$$

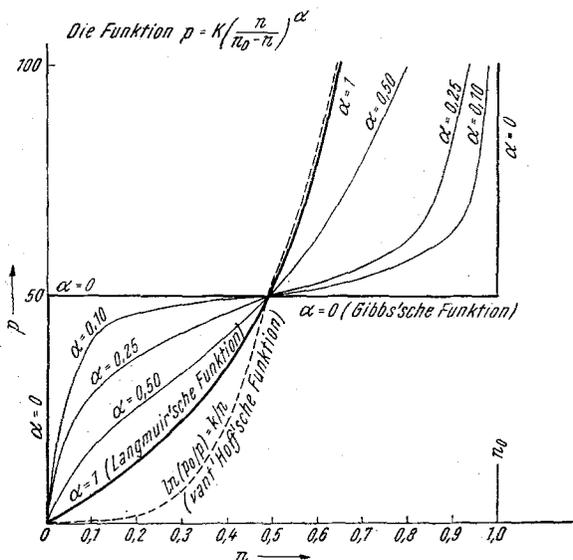


Abb. 4. Die Funktion  $p = K \left( \frac{n}{n_0 - n} \right)^\alpha$ .

wobei  $\alpha$  alle zwischen 0 und 1 liegenden Werte annehmen kann. Für  $\alpha = 0$  liegt die Gibbs'sche Gleichung, für  $\alpha = 1$  die Langmuir'sche Gleichung vor. In der Abb. 4 sind in den  $n/p$ -Koordinaten eine Reihe von Kurven gezeichnet, welche sich lediglich durch den  $\alpha$ -Wert unterscheiden, während die übrigen Konstanten für jede Kurve mit gleichen Wert beibehalten wurden ( $K = 50$ ,  $n_0 = 1$ ). Man kann auf diese Weise ein anschauliches Bild darüber erhalten, in welcher Weise sich der eine Grenzfall kontinuierlich in den anderen Grenzfall verschieben kann.

Will man die Zuständigkeit der Übergangsgleichung für eine beobachtete Isotherme prüfen, dann verfährt man am besten so, daß man die beobachteten  $p/n$ -Wertpaare in ein Koordinatensystem einträgt, dessen Ordinate proportional  $\log p$  und dessen Abszisse proportional dem

Ausdruck  $\log [n/(n_0 - n)]$  geteilt ist (vgl. Abb. 5). Sind die Bedingungen der Gleichung erfüllt, dann müssen in dieser Darstellung die beobachteten Werte auf eine Gerade zu liegen kommen, wobei die Tangente ihres Neigungswinkels gegen die Abszisse unmittelbar den Wert  $\alpha$  ergibt.

In der Abb. 5 sind zunächst die beiden Grenzfälle  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  dargestellt, wie sie innerhalb eines anderen Koordinatensystems schon in

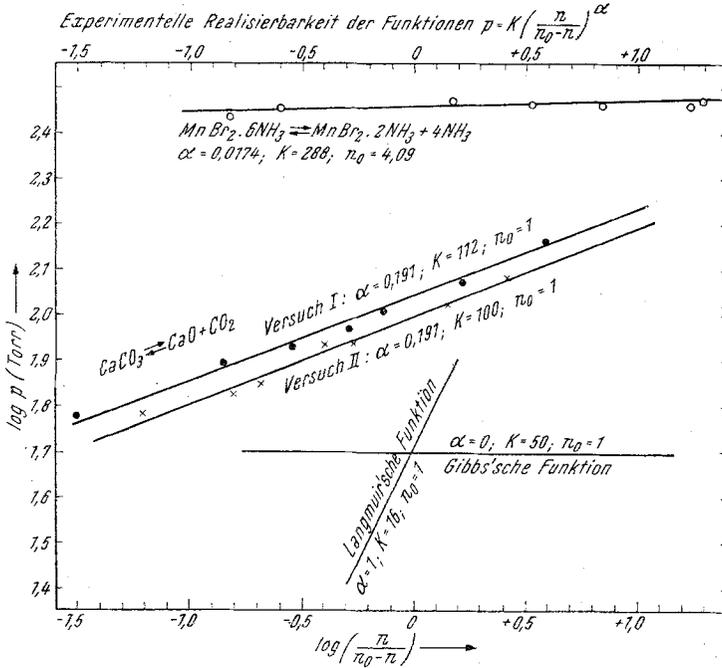


Abb. 5. Experimentelle Realisierbarkeit der Funktion  $p = K \left( \frac{n}{n_0 - n} \right)^\alpha$ .

der Abb. 4 aufgenommen sind. In der Abb. 5 sind ferner die Ergebnisse gezeichnet, welche Hüttig und Lewinter<sup>25</sup> an zwei, vor allem sich durch die Versuchsdauer unterscheidenden, an einem Kalkspat vorgenommenen Abbauisothermen beobachtet haben. Diese beiden Versuchsreihen lassen sich mit einem Wert  $\alpha = 0,191$  beschreiben. Schließlich ist in der Abb. 5 eine von W. Biltz und Hüttig<sup>26</sup> den Vorgang  $MnBr_2 \cdot 6 NH_3 \rightarrow MnBr_2 \cdot 2 NH_3 + 4 NH_3$  betreffend, bei  $107,3^\circ$  ausgeführte Abbauisotherme aufgenommen. Dieser Verlauf läßt sich mit einem Wert  $\alpha = 0,0174$  beschreiben.

<sup>25</sup> G. F. Hüttig und M. Lewinter, Z. angew. Chem. 44, 1038/39 (1928).

<sup>26</sup> W. Biltz und G. F. Hüttig, Z. anorg. Chem. 109, 97 (1920), Tabelle 6.

Die Einführung der für eine Abbauisotherme individuellen Konstante  $\alpha$  ermöglicht für komplikationsfreie Fälle eine vollständige mathematische Beschreibung des Isothermenverlaufes innerhalb der experimentellen Reproduktionsunsicherheiten. Sie bedeutet ferner ein Maß für die Größe der Abweichung von dem klassischen *Gibbs*schen Verhalten und damit eine Aussage über die im Verlaufe eines isothermen Abbaues im festen Bodenkörper auftretenden Phasen. Andererseits wollen wir ihren naturwissenschaftlichen Sinn nicht überschätzen.  $\alpha$  ist ein Exponent, der rein empirisch eingeführt wurde, also ein Verfahren, welches weitgehend ähnlich dem Vorgang ist, der zur Aufstellung der *W. Biltz-Freundlich*schen Gleichung für die Adsorptionsisotherme geführt hat. *Fraglos* hat diese Gleichung aber trotz ihres zunächst rein empirischen Charakters<sup>27</sup> einer ganzen Chemikergeneration Sinn und Ordnung in ihre Beobachtungen gebracht und war der Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung auf diesem Gebiete.

Alles in allem glauben wir, daß es zumindest verfrüht wäre, wenn wir schon jetzt versuchen würden, in unserer Übergangsgleichung die charakteristischen Wendepunkte und ihren Gang mit steigenden  $\alpha$ -Werten in eine exakte kausale Beziehung zu den Wandlungen der Phasen im festen Bodenkörper zu bringen. Wir wollen uns hier mit der Feststellung begnügen, daß der steile Abfall direkt unterhalb  $n = 1$  einer mit variabler, offenbar noch im Gitter von *AB* auftretenden Phase im Bodenkörper entspricht, daß dann von Beginn des Einbiegens in die Horizontale zwei Phasen mit im wesentlichen konstanter, aber nicht stöchiometrisch chemischer Zusammensetzung vorliegen und daß der Abfall, der kurz oberhalb  $n = \text{Null}$  einsetzt und in den Wert  $n = \text{Null}$  mündet, wieder einer einzigen Bodenkörperphase variabler Zusammensetzung, diesmal in dem Kristallgitter von *A*, zukommt. Je größer  $\alpha$  ist, desto kürzer wird der zweiphasige Abschnitt, um schließlich bei  $\alpha = 1$  Null zu werden. Die Diskussion eines realen Falles (System  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) wird in dem Kap. IV gegeben werden.

## 8. Die kontinuierlichen Übergänge zwischen den übrigen idealen Grenzfunktionen.

Außer der im vorigen Abschnitt behandelten Superposition der Funktionen von *Gibbs* und *Langmuir* kommen auch diejenigen von *Gibbs* und *van 't Hoff*, von *Gibbs* und *Zsigmondy*, von *Langmuir* und *van 't Hoff*, von *Langmuir* und *Zsigmondy* und von *van 't Hoff* und *Zsigmondy* in Betracht. Es würde sich verläufig darum handeln, je ein Funktionenpaar so zu einer einzigen allgemeinen Funktion zu vereinigen,

<sup>27</sup> Vgl. hierzu die ausführliche historische Darstellung in dem Nachruf auf *W. Biltz*, *Kolloid-Z.* 106, 163 (1944).

daß sie auch die praktisch bedeutsamen Zwischenzustände beschreiben und die beiden an der Vereinigung beteiligten Ausgangsfunktionen als die Grenzfälle der Verallgemeinerung erscheinen. Wir halten eine konsequente Weiterführung dieses Gedankens als derzeit verfrüht in bezug auf etwaige praktische Auswirkungen.

Immerhin sei darauf hingewiesen, daß modellmäßig betrachtet recht naheliegend ein Übergang von der *Thomson-Zsigmondyschen* Gleichung zu der *van 't Hoff'schen* Funktion besteht, wenn man sich auf die Betrachtung von kapillaren Systemen beschränkt, bei welchen alle Radien gleich groß sind. In einem solchen Fall muß der Ausdruck  $\ln(p/p_0) =$  = konstant sein, während der Übergang in die osmotische Gleichung ein immer Kleinerwerden der Kapillarradien bis zu molekularen Dimensionen bedeutet, wo dann schließlich derselbe Ausdruck  $\ln(p/p_0) =$  =  $-k/n$  wird. Dort, wo die Radien der Kapillaren nicht konstant sind, sondern über einen gewissen Größenbereich streuen, kann man annehmen, daß mit abnehmendem Kapillardurchmesser diese Streuung immer kleiner wird, um bei osmotischen Dimensionen Null zu werden.