

# Die Beziehungen der chemischen Resistenz und Mikro-Härte zur Sorptionswärme\*.

Von  
G. F. Hüttig.

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

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Juli 1955.)

Für den Vorgang  $A$  starr +  $B$  gasförmig  $\rightleftharpoons AB$  starr werden die folgenden charakteristischen Energiegrößen definiert: Reaktionsenergie ( $E_1$ ), Kohäsionsenergie ( $E_6$ ), Oberflächenenergie ( $E_{6/0}$ ), Aufweitungsenergie ( $E'_6$ ), Einlagerungsenergie ( $E_7$ ), van der Waalssche Sorptionsenergie ( $E'_2$ ) und Chemisorptionsenergie ( $E_2$ ). Diese werden an Beobachtungen erläutert, welche bei der Einwirkung von  $NH_3$  an  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $RbCl$ ,  $KJ$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaF_2$ ,  $MoSi_2$  und  $WSi_2$  gemacht wurden. Eine chemische Additionsverbindung ist nur realisierbar, wenn  $E_7 > E'_6$  ist. Ansonsten wird  $B$  von  $A$  nur sorbiert, wobei für Salze die Beziehung gilt  $E_2 = E_7$ . Je härter und chemisch resistenter ein salzartiger fester Stoff ist, desto höher ist die Chemisorptionsenergie  $E_2$ .

## 1. Definition der charakteristischen Energiegrößen.

Wir haben kürzlich eine Untersuchung über die Beziehungen zwischen Sorptionswärmern, Oberflächenspannungen und Reaktionswärmern bei dem Reaktionstypus  $A$  starr +  $B$  gasförmig  $\rightleftharpoons AB$  starr veröffentlicht<sup>1</sup>. Die dort verwendete und definierte Bezeichnungweise übernehmen wir auch in der vorliegenden Mitteilung. Insbesondere sei betont, daß auch hier bei den Zustandsänderungen eines Systems in bezug auf die Energiebilanz die Veränderungen der freien Energie gleichgesetzt werden mit den Veränderungen der inneren Energie und als „Energie“ schlecht-

\* Herrn Prof. Dr. A. Klemenc zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> G. F. Hüttig, Mh. Chem. 85, 1276 (1954).

hin angesprochen werden. Dies ist vollkommen richtig bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt, aber auch bei gesteigerten Temperaturen ergibt ein solcher Ansatz fast immer eine richtige Orientierung, deren Exaktheit durch etwaige nachträgliche Berücksichtigung des Temperaturganges der spezifischen Wärmen gesteigert werden kann.

Um eine klare Grundlage für die Aufstellung der Gesetzmäßigkeiten zu schaffen, welche die Beziehungen zwischen Kohäsions- und Sorptionsenergien betreffen, ist es zunächst notwendig, die hier in Betracht kommenden Energiegrößen zu definieren und ihre gegenseitige Bedingtheit festzulegen. Hierbei ist an den oben angegebenen Reaktionstypus sowohl in seinem Ablauf als stöchiometrisch-chemische Reaktion wie auch als Sorptionsvorgang gedacht. Das stellt aber keine Grenzen für eine Anwendung auch auf andere Reaktionsarten dar.

a) „Reaktionsenergie“ =  $E_1$ . Vereinigen sich die beiden Stoffe  $A$  und  $B$  bei konstantem Gesamtvolumen zu dem homogenen Stoff  $AB$ , so soll die Reaktionswärme =  $E_1$  definiert sein durch den Ansatz  $AB + E_1 = A + B$ . Hierbei soll sich  $E_1$  beziehen auf die Anlagerung von 1 Mol  $B$  an 1 Mol  $A$ .

Es entspräche dem üblichen Sprachgebrauch, in dem Werte  $-E_1$  ein zahlenmäßiges Maß für die „chemische Resistenz“ zu erblicken. Je kleiner  $E_1$ , desto resistenter ist der feste Stoff  $A$  gegenüber dem Gas  $B$  und erreicht optimale Werte, wenn  $E_1$  Null oder negativ wird.

Tabelle 1. Energetische Daten (kcal pro 1 Mol  $\text{NH}_3$ )  
für Systeme: Fester Stoff/ $\text{NH}_3$ .

Fester Stoff	$E_1$ Reaktions- energie	$E'_6$ Ausweitungs- energie	$E_7$ Einlagerungs- energie	$E_2$ Chemisorptions- energie
NaCl . . . . .	< 0			14,4
KCl . . . . .	< 0			11,4
RbCl . . . . .	< 0			13,2
KJ . . . . .	7,5	6,7	14,2	15,3
BaCl <sub>2</sub> . . . . .	9	16	25	24,6
CaF <sub>2</sub> . . . . .	(- 8)	(38)	(30)	29,3
MoSi <sub>2</sub> . . . . .				> 40
WSi <sub>2</sub> . . . . .				> 40
Diamant . . . . .				sehr hoch*

\* Versuche derzeit noch nicht abgeschlossen.

Die experimentelle Ermittlung der Werte von  $E_2$  ist beschrieben in den Arbeiten von G. F. Hüttig und E. Härtl a) Z. anorg. Chem., derzeit im Druck, b) Z. Elektrochem., derzeit im Druck, c) Chim. et Ind., Paris, derzeit im Druck. Die übrigen Daten sind mitgeteilt bei W. Biltz und H. G. Grimm, Z. anorg. Chem. **145**, 63 (1925) und W. Biltz, Naturwiss. **13**, 500 (1925); hierbei stellen die Angaben für CaF<sub>2</sub> geschätzte Werte dar.

In der Tabelle 1 sind in der Kolonne  $E_1$  die Reaktionsenergien von  $\text{NH}_3$  gegenüber  $\text{KJ}$  und  $\text{BaCl}_2$  angegeben. Gegenüber  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{RbCl}$  sind diese Werte Null oder nahezu Null (sehr zersetzliche Verbindungen).

Es ist ein gedanklich exakt definierter Vorgang, die Größe  $E_1$  als die algebraische Summe zweier Teilenergien zu setzen, nämlich der „Aufweitungsenergie“  $= E'_6$  und der „Einlagerungsenergie“  $= E_7$ , so daß gilt

$$(-E_1) = (+E'_6) + (-E_7) \quad \text{Biltz-Grimmsche Gleichung.}$$

Die Aufweitungsenergie (vgl. Abschnitt d) steht in naher Beziehung zu der

b) „Kohäsionsenergie“  $= E_6$ . Darunter wollen wir diejenige Energie verstehen, welche aufgebracht werden muß, um alle Atome von 1 Mol eines festen Stoffes auf eine unendlich große Entfernung voneinander zu entfernen. Es ergibt sich somit  $E_6$  als das Wegintegral der Anziehungskraft in den Grenzen  $r_0$  bis Unendlich, wobei  $r_0$  den Abstand eines Atoms von den Nachbaratomen innerhalb des festen Stoffes bedeutet. Wenn bei dem Verdampfen (Sublimieren) des festen Stoffes ein einatomiger Dampf entsteht, so ist die Kohäsionsenergie gleich der Sublimationswärme. Besteht der Dampf aus zwei- oder mehratomigen Molekülen, so muß zu der Sublimationswärme noch die Wärme der zu den einzelnen Atomen führenden thermischen Dissoziation zugerechnet werden, um den Wert der Kohäsionsenergie zu erhalten. Der für Ionenkristalle geprägte Begriff der „Gitterenergie“ unterscheidet sich von der Kohäsionsenergie dadurch, daß er um denjenigen Energiebetrag kleiner ist, welcher erforderlich ist, um bei den isolierten Einzelionen die negative Ladung von dem Anion zu dem Kation überzuführen.

Wenn in dem Kristallgitter die geometrische Lage aller Atome untereinander gleich (oder wenigstens mit hinlänglicher Näherung gleich) ist, dann bestehen zwischen der Kohäsionsenergie und der „Mikrohärté“ und ebenso auch der „Oberflächenenergie“ sehr einfache Beziehungen. Der größeren Kohäsionsenergie muß auch die größere Mikrohärté und ebenso auch die größere Oberflächenenergie entsprechen. Sind in der geometrischen Stellung der Atome und somit auch in der innerhalb des Kristalls vorhandene Bindungsstärken größere Unterschiede vorhanden, so wird die Mikrohärté eher durch die schwächsten Bindungen bestimmt werden, wohingegen für die Relation zu der Oberflächenarbeit die subtilere Betrachtungsweise von *R. Fricke* zuständig wird.

c) Oberflächenenergie  $= E_{6/o}$ , Kantenenergie  $= E_{6/k}$ , Eckenenergie  $= E_{6/e}$ , Fadenenergie  $= E_{6/f}$ , Spitzenenergie  $= E_{6/s}$ . Mit diesen Energiegrößen steht die Kohäsionsenergie in einer sehr nahen Relation, insofern als sie die Energietönung von Einzelvorgängen bezeichnen, deren Gesamtheit der Kohäsionsenergie entspricht. Unter Oberflächenenergie verstehen wir bekanntlich jene Energie, die dem festen Körper zugeführt

werden muß, damit sich seine Oberfläche um  $1 \text{ cm}^2$  vergrößert. Eine Relation zu den Energiewerten chemischer Vorgänge kann allerdings nur bewerkstelligt werden, wenn man die Oberflächenenergie nicht auf die gleiche Fläche ( $1 \text{ cm}^2$ ), sondern auf die gleiche Anzahl Oberflächenatome bezieht. Wir wollen daher hier als Oberflächenenergie  $= E_{6/o}$  diejenige Energie bezeichnen, welche dem festen Stoff zugeführt werden muß, damit die 1 Mol entsprechende Anzahl ( $= 6,023 \cdot 10^{23}$ ) Innenatome in Oberflächenatome umgewandelt wird. In der gleichen Weise wollen wir die Umwandlung der Innenatome in Kantenatome als die Kantenenergie  $= E_{6/k}$  und in Eckatome als Eckenenergie  $= E_{6/e}$ , in Fadenatome als Fadenenergie  $= E_{6/f}$ , in Spitzenatome als Spitzenenergie  $= E_{6/s}$

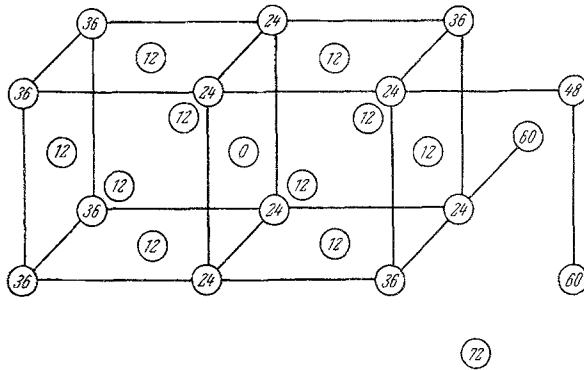


Abb. 1. Energiewerte (kcal), welche die verschiedenen Atomstellungen an einem Cu-Kristall im Vergleich zu einem Innenatom als Energiemehrgesamt besitzen.

und schließlich in einzelne isolierte Atome (atomarer Dampf) als Kohäsionsenergie  $= E_6$  bezeichnen. Ein Bild über diese Atomstellungen gibt Abb. 1, worin auch in bezug auf Kupfer die Energie in kcal aufgetragen ist, welche das betreffende Atom mehr Energie als 1 Innenatom hat. Die experimentellen Grundlagen sind die Versuche von *H. C. Greenwood*<sup>2</sup>, der für die Verdampfungswärme des Kupfers einen Wert von 70,6 kcal angibt, und von *H. Udin*, *A. J. Shaler* und *J. Wulff*<sup>3</sup>, welche eine Oberflächenenergie von  $1400 \text{ erg/cm}^2$  entsprechend 13,7 kcal/Grammatom ermittelt haben<sup>4</sup>.

Eine sehr anschauliche Begriffsbildung ergibt sich, wenn man auf diesem Gebiete den komplex-chemischen Vorstellungskreis heranzieht.

<sup>2</sup> *H. C. Greenwood*, Z. physik. Chem. **76**, 484 (1911).

<sup>3</sup> *H. Udin*, *A. J. Shaler* und *J. Wulff*, vorgetragen von *A. J. Shaler* auf dem „Seminar on the Kinetics of Sintering“, San Francisco-Meeting, AIME, Februar 1949.

<sup>4</sup> Der Weg der Umrechnung kann eingesehen werden bei *W. E. Kingston* und *G. F. Hüttig*, The Physics of Powder Metallurgy, S. 8ff. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951.

Ein Innenatom ist nach allen Raumrichtungen (oben, unten, rechts, links, vorne, hinten) also mit allen 6 Koordinationsstellen abgesättigt. Bei einem Oberflächenatom ist 1 Koordinationsstelle, bei einem Kantenatom 2, bei einem Eckatom 3, bei einem Fadenatom 4, bei einem Spitzenatom 5 und bei einem isolierten (Dampf)-Atom alle 6 Koordinationsstellen *unbesetzt*. Denkt man sich die Verdampfung eines Kupferkristalls auf dem eben angegebenen Weg vollzogen, so sind dies sechs Einzelschritte. In der Abb. 2 ist auf der Abszisse (von rechts nach links) die Anzahl der besetzten Koordinationsstellen aufgetragen und als Ordinate der Mehrgehalt an Energie, den dieser Zustand im Vergleich zu einem koordinativ sechsfach besetzten Cu-Atom hat. Es ist bemerkenswert, daß hier innerhalb der Versuchsfehler jeder Schritt von einer Koordinationszahl zu der nächst niederen immer den gleichen Energieaufwand, und zwar rund 12 kcal erfordert.

Für Vergleichszwecke sind in dem gleichen Koordinatensystem die Ergebnisse von *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*<sup>5</sup> aufgetragen, welche sie bei dem analogen Übergang  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \dots \text{Fe}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$  fanden.

d) Die *Aufweitungsenergie* =  $E'_6$ .

Während die Kohäsionsenergie =  $E_6$  die Energie darstellt, welche erforderlich ist, um die Atome eines Kristalles von dem Atomabstand  $r_0$ , wie er in dem Kristall vorliegt, auf eine unendlich große Entfernung zu bringen, verstehen wir unter der Aufweitungsarbeit =  $E'_6$  die analoge Energie, jedoch nur für die Weitung des Gitters von dem Abstand  $r_0$  auf den Abstand  $r$ . Hierbei bedeutet  $r$  den Abstand der gleichen Atome, jedoch in dem Zustand, wie er in dem Additionsprodukt  $AB$  vorliegt. Die Grenzen  $r_0$  und  $r$  lassen sich aus röntgenoskopischen Daten (primitiver aus Dichtemessungen) ermitteln. Besitzt der starre Stoff  $A$  ein Ionengitter, dann darf man für das Integral  $p \, dr$  in den Grenzen  $r_0$  bis Unendlich nicht die Kohäsionsenergie einsetzen, sondern in einem solchen Fall ist die Gitterenergie zuständig. Dann aber befinden wir uns auf dem von *Born* und vielen anderen wohl beachteten Gebiete, welche aus bestimmten Vorstellungen über die Größe der zwischen den Ionen wirkenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte die Funktion  $p = f(r)$  angeben. Wird die Integration statt in den

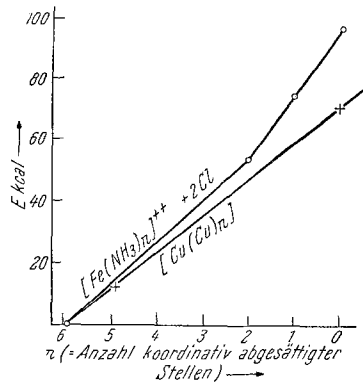


Abb. 2. Energiegehalt (kcal) als Funktion der koordinativ besetzten Stellen bei  $\text{Cu}(\text{Cu})_n$  und  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$ .

<sup>5</sup> *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, *Z. anorg. Chem.* **109**, 102 (1920).

Grenzen  $r_0$  bis Unendlich in den Grenzen  $r_0$  bis  $r$  durchgeführt, so erhalten wir für den betreffenden Additionsvorgang die Aufweitungsenergie  $= E'_6$ .

Die Aufweitungsenergie könnte vielleicht auch eine Brücke zu der Reaktionskinetik bilden, indem sie — wie man a priori vermuten müßte — identisch ist mit der Aktivierungsenergie des Bildungsvorganges von  $AB$  oder zumindest einen oberen Grenzwert für diesen bedeutet. Doch sind Aktivierungsvorgänge für den Bildungsvorgang bis jetzt kaum beobachtet worden und die Ersterhebung eines solchen experimentellen Materials ist auch recht schwierig.

Unabhängig von diesen kinetischen Fragen haben *W. Biltz* und *G. Grimm* im Dienste ihrer thermodynamischen Interessen vor allem an Metallhalogeniden, welche einer Ammoniakaddition fähig sind, die zugehörigen Aufweitungsenergien gemessen. In der Tabelle 1 sind in der Kolonne  $E'_6$  für  $KJ$  und  $BaCl_2$  die in dieser Weise ermittelten Aufweitungsenergien angegeben.

e) Die *Einlagerungsenergie*  $= E_7$ . Darunter verstehen wir diejenige Energie, welche das System nach außen abgibt, wenn das Gas  $B$  sich in das auf die Atomabstände  $r$  bereits geweitete Gitter der Kristalle  $A$  einlagert und die Verbindung  $AB$  resultiert. Die Einlagerungsenergie ist ein Maß für die individuelle, ungehemmte Affinitätsbetätigung zwischen  $A$  und  $B$ . Ihr Wert läßt sich derzeit (abgesehen von den hier später folgenden Ausführungen über die Sorptionsenergie) nur rechnerisch aus der Beziehung  $-E_1 = +E'_6 - E_7$  ermitteln. Hierzu muß die Reaktionswärme  $E_1$  und die Aufweitungsenergie  $E'_6$  bekannt sein. Auf dieser Grundlage sind in der Tabelle 1 die Werte für  $E_7$  angegeben.

Eine chemische Verbindungsbildung  $AB$  kann unter den eingangs festgelegten Voraussetzungen nur erfolgen, wenn sie exotherm ist, wenn also  $E_1$  in der obigen Gleichung negativ ist. Damit dies der Fall ist, muß die reine ungehemmte Affinitätsenergie  $E_7$  größer als die Aufweitungsenergie  $E'_6$  sein. Generell wird man sagen können, daß die Wahrscheinlichkeit, daß zwischen dem festen Stoff  $A$  und irgendeinem Gas eine Verbindungsbildung realisierbar ist, um so geringer ist, je größer die Aufweitungsenergie  $E'_6$  bzw. je größer die Kohäsionsenergie bzw. Gitterenergie und damit auch die Mikrohärtigkeit und die Oberflächenarbeit ist (vgl. Kapitel 2); ist  $E'_6 > E_7$ , dann ist eine Verbindungsbildung nicht durchführbar; wohl aber kann und wird das Gas  $B$  an der Oberfläche des festen Stoffes sorbiert werden.

f) Die *van der Waalssche Sorptionsenergie*  $= E'_2$ . Wenn ein Gas ( $B$ ) mit der reinen Oberfläche eines festen Stoffes ( $A$ ) in Berührung kommt, so wird ein Teil des Gases an der Oberfläche festgehalten (sorbiert) werden. Das wird wohl bei jedem Festkörper, jedem Gas und unter allen Umständen der Fall sein. Denn das Gas kann ohne räumliche Behinderung (denn die sechste Koordinationsstelle ist bei den Oberflächen-

atomen unbesetzt und von der Gasphase aus frei zugänglich) und ohne über irgendeine Arbeitsleistung (z. B. Aufweitungsarbeit) hinweg schreiten zu müssen, an den Reaktionsort gelangen. Da zwischen den elektrischen Feldern der Atome *B* und der Oberflächenatome *A* irgendwelche Attraktionskräfte bestehen müssen (beispielsweise starke Attraktionskräfte dann, wenn in der Oberfläche von *A* Ionen liegen und die Atome *B* starke Dipole sind), so wird gelegentlich ein Atom *B* an der Oberfläche festgehalten werden und daselbst eine gewisse mittlere Verweildauer haben. In der kinetischen Betrachtungsweise verläuft ein so gekennzeichneter Sorptionsvorgang ohne eine Aktivierungsenergie und er wird daher (nicht sehr glücklich) als nicht aktivierte Sorption bezeichnet. Wir bevorzugen den Ausdruck „van der Waalsche Sorption“ =  $E'_2$ .

Bei den meisten Sorptionsvorgängen ist eine direkte Messung der Energieänderung im Kalorimeter angesichts der geringen Wärmeeffekte nur mit sehr subtilen Versuchsanordnungen möglich.

In bequemer Weise kann man diesen Energiewert durch Aufnahme von Adsorptionsisothermen bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen und einer Auswertung nach der *van't Hoff'schen* Gleichung  $d \ln p/dT = -E'_2/RT^2$  ermitteln. Die Ergebnisse solcher Versuche, wie sie in unserem Institut von *E. Härtl* an dem System  $\text{MoSi}_2/\text{NH}_3$  erhalten wurden, sind in der Abb. 3 wiedergegeben<sup>6</sup>.

Es wurde so verfahren, daß  $\text{NH}_3$  portionsweise zu einer Einwaage von  $\text{MoSi}_2$  zugelassen wurde und der sich nach wenigen Minuten auf einen praktisch konstanten Wert einstellende Druck  $p$  als der Gleich-

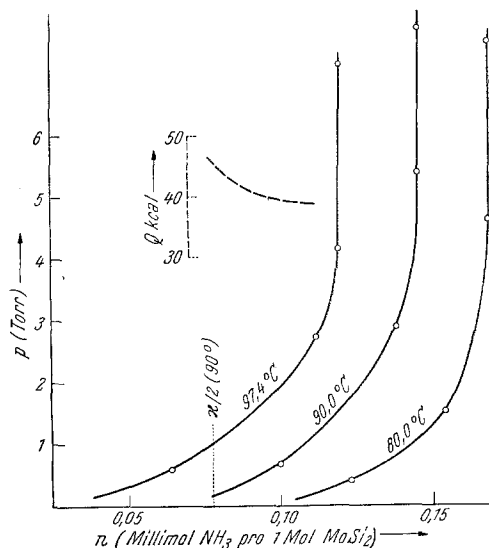


Abb. 3. Aufbau von  $\text{NH}_3$  an  $\text{MoSi}_2$  bei 97,4, 90,0 und 80,0° C.

<sup>6</sup> Eine ausführliche Mitteilung der Versuche ist auf dem 2. Plansee-Seminar „De Re Metallica“ Reutte/Tirol, Juni 1955, von *G. F. Härtig* in dem Vortrag „Über die Adsorptionsfähigkeit von Hartstoffen und deren Beziehung zur Härte und dem Reaktionsvermögen“ gegeben worden. Eine Veröffentlichung in diesem Rahmen ist geplant und auch im Druck bei der Zeitschrift *Chimie et Industrie* (Paris).

gewichtsdruck der *van der Waals*schen Sorption angesprochen wurde (Isotherme im „Aufbau“ aufgenommen). Dies wurde bei den Temperaturen 97,4, 90,0 und 80,0° C durchgeführt. In der Abb. 3 ist auf der Abszisse  $n$  = die Anzahl Millimole  $\text{NH}_3$  pro 1 Mol  $\text{MoSi}_2$  im Bodenkörper und auf der Ordinate der zugehörige Gleichgewichtsdruck  $p$  (Torr) aufgetragen. Die Berechnung der  $E'_2$ -Werte nach *van 't Hoff* ist nur dann sinnvoll, wenn man für die verschiedenen Temperaturen solche  $p$ -Werte nimmt, welche zu der gleichen Zusammensetzung des Bodenkörpers gehören, also dem gleichen  $n$ -Wert angehören („Isostere“ Betrachtung). Die auf diese Weise für verschiedene  $n$ -Werte sich errechnenden —  $E'_2$ -

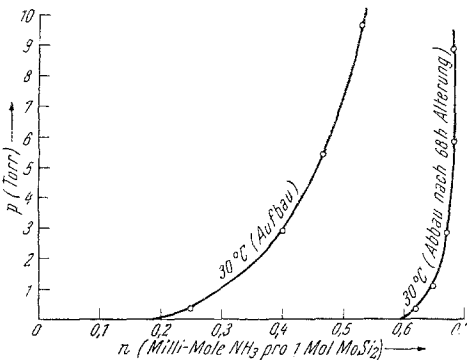


Abb. 4. Aufbau von  $\text{NH}_3$  an  $\text{MoSi}_2$  bei 30° C und Abbau bei 30° C nach 68stündiger Alterung.

Werte sind in der Abb. 3 links oben gestrichelt eingezeichnet. Diese Kurve bezieht sich auf die unmittelbar links von ihr gezeichnete Ordinate und im übrigen auf die gleiche Abszisse wie die Hauptfigur. Man sieht, daß  $E'_2$  eine deutliche Abhängigkeit von der Größe  $n$  (= Ausmaß des Bodenkörperbelages mit  $\text{NH}_3$ ) hat. In dem Intervall von  $n = 0,075$  bis 0,11 fällt  $E'_2$  von etwa 47 kcal auf 39 kcal, um sich dann bei weiterem Ansteigen des  $n$  allerdings nicht mehr wesentlich

zu ändern. Bei der Auswertung nach *Langmuir* ergab sich, daß die Oberfläche von 1 Mol  $\text{MoSi}_2$  so groß ist, daß  $n = 0,156$  Millimole  $\text{NH}_3 = \nu$  in einem monomolekularen Belag auf ihr Platz hat. Für den Fall, daß nur die Hälfte der zur Verfügung stehenden Plätze belegt ist, also für  $n = \nu/2 = 0,078$ , wird  $E'_2$  mit 47 kcal ermittelt.

Der einfache *Langmuir*sche Ansatz sieht eine Abhängigkeit des  $p$  von dem  $n$  nicht voraus. Über die Ursache dieser Beobachtung ist schwer etwas auszusagen, zumal die Energie der sorptiven Bindung sich mit der Zeit ändert (vgl. den nächsten Abschnitt). Aber jedenfalls muß man damit rechnen, daß für den stöchiometrisch-chemischen Vorgang  $A B \rightarrow A + B$  der ideale Grenzfall einer nonvarianten Zusammensetzung der festen Phasen nicht einfach auf den Sorptionsvorgang übertragen werden kann, indem man hier den sorbierten Film etwa als Pfützen nonvarianter Konzentration annimmt.

g) Die *Chemisorptionsenergie* =  $E_2$ . In der Abb. 4 ist in der gleichen Weise wie in Abb. 3 die bei 30,0° C aufgenommene Aufbauisotherme des  $\text{NH}_3$  an  $\text{MoSi}_2$  gezeichnet (linke Kurve). Unterbricht man den Aufbau bei irgendeinem  $n$ -Wert (z. B. hier bei  $n = 0,53$ ) und überläßt das System



eine Zeit sich selbst (z. B. in unserem Falle 68 Stdn.), um dann das  $\text{NH}_3$  wieder portionsweise unter Bestimmung des jeweiligen Gleichgewichtsdruckes zu entfernen (= Isotherme im „Abbau“ aufgenommen, rechte Kurve der Abb. 4), so sieht man, daß die „Aufbau“- und die „Abbau“-Isotherme weitgehend verschieden sind, indem die 68stündige Alterung eine wesentliche Verfestigung der sorptiven Bindung herbeigeführt hat. Diese Erscheinung ist von *H. S. Taylor* als ein Übergang von der *van der Waalsschen* (= „nicht aktivierten“) in die chemisorptive (= „aktivierte“) Sorption definiert worden.

Für das System  $\text{NaCl}/\text{NH}_3$  berechnet sich der Wert ( $E'_2 - E_2$ ) etwa mit 1100 cal.

Die Kinetik dieser als „Alterung“ bezeichneten Verfestigung des Adsorbates an der Oberfläche des Adsorbens ist von *A. Sonntag*<sup>7</sup> gleichfalls in bezug auf das System  $\text{NaCl}/\text{NH}_3$  untersucht worden. Der Mehrgehalt an freier Energie, welchen der *van der Waalssche* Sorptionszustand im Vergleich zu dem Zustand der Chemisorption hat, also die Differenz ( $E'_2 - E_2$ ) nimmt mit der Zeit nach einer *e*-Potenz ab. Hier geht also die Alterung nach einer Reaktion erster Ordnung vor sich. Das spricht für die Auffassung, daß es nur zwei sorptive Zustände des  $\text{NH}_3$  an das  $\text{NaCl}$  gibt, nämlich die *van der Waalssche* Sorption und die Chemisorption ohne irgendwelche kontinuierlich oder sprungweise durchschrittene Zwischenzustände und daß in der Zeiteinheit immer der gleiche Bruchteil der noch vorhandenen mit *van der Waalsschen* Kräften gebundenen  $\text{NH}_3$ -Moleküle sprunghaft diskontinuierlich in die chemisorptive Bindung übergeht. Aus dem Temperaturverlauf der Geschwindigkeitskoeffizienten der Alterung ergibt sich bei dem vorliegenden System die Aktivierungsenergie mit 5 kcal, was etwa gleich ist der Kondensationswärme von Ammoniak. Welcher Art der Mechanismus des Alterungsvorganges ist, bzw. welche Energiebarriere hierbei als Aktivierungsenergie überschritten werden muß, darüber vermögen natürlich unsere Versuche nichts auszusagen. Es sei aber daran erinnert, daß der Abstand zweier Oberflächenionen im allgemeinen um einen geringen Betrag kleiner ist als der Abstand zweier im Inneren des Kristalles befindlicher Ionen und daß die Sorption, welche die Oberflächenmoleküle durch Überdeckung mit Adsorptivmolekülen in eine innenliegende Schicht drängt, bei ihrem Übergang in die Chemisorption mit der Leistung einer gewissen, wenn auch *sehr* kleinen Aufweitungenergie verbunden ist. Die Frage nach der Identität von Aufweitungenergie und kinetischer Aktivierungsenergie haben wir schon vorhin (Abschnitt d) aufgeworfen.

<sup>7</sup> Vgl. bei *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. 85, 365 (1954), S. 375, und die ausführliche Wiedergabe der Versuche bei *G. F. Hüttig* und *E. Härtl*, Z. anorg. Chem., derzeit im Druck.

Wenn auch das Phänomen der Chemisorption von *H. S. Taylor* und seiner Schule und auch von vielen anderen eine ausführliche theoretische und experimentelle Behandlung erfahren hat, so ist dabei doch dem Umstand, daß es sich hier um ein großes Gebiet chemischer Vorgänge handelt, dem bis jetzt eine systematische Sammlung und Einordnung in die spezielle Chemie fehlt, kaum Rechnung getragen worden. Insbesondere ist auch die Frage nach der Beziehung der chemischen Affinitäten von chemisorptiven Vorgängen zu denjenigen der klassischen chemischen Vorgänge nicht gestellt worden. Dies soll in dem folgenden Abschnitt geschehen.

In der Tabelle I sind in der Kolonne  $E_2$  die beobachteten Chemisorptionsenergien des  $\text{NH}_3$  gegenüber  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CaF}_2$  eingetragen und die unteren Grenzen in bezug auf  $\text{MoSi}_2$  und  $\text{WSi}_2$  angegeben.

## 2. Die gegenseitigen Bedingtheiten der Energiegrößen.

Im Abschnitt a) wurde bereits die *Biltz-Grimmsche* Gleichung

$$-E_1 = +E'_6 - E_7$$

verwendet. Die Aussage dieser Gleichung ist in einer didaktisch anschaulichen, graphischen Darstellung schon früher<sup>8</sup> gegeben worden. Da unter den für die vorliegende Mitteilung getroffenen Vereinbarungen eine Additionsverbindung nur dann aus ihren Komponenten entstehen kann, wenn der Bildungsvorgang exotherm ist, so ist für den hier in Frage stehenden Reaktionstypus die Realisierbarkeit einer chemischen Additionsreaktion an die Bedingung geknüpft

$$E_7 > E'_6.$$

Da  $E'_6$  symbat geht mit der Kohäsionsenergie  $E_6$ , somit also auch mit der Mikrohärtigkeit und der Sublimationsenergie bzw. Gitterenergie, so wird für die mikrohartesten Stoffe gelten  $E_7 < E'_6$ . In der Tat können die harten Stoffe, wie Korund, Kalziumfluorid, Diamant u. a. m., mit Ammoniak und anderen Gasen keine festen Additionsprodukte bilden, wohingegen dies bei den weichen Stoffen, wie  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CJ}_4$ , Graphit und andere, der Fall ist. Da es ganz sinnvoll ist, den negativen Wert der Reaktionsenergie  $= -(-E_1) = +E_1$  als „chemische Resistenz“ zu definieren, so ergibt sich daraus der bekannte Erfahrungssatz, daß die mikrohartesten Stoffe auch die chemisch resistenteren Stoffe sind.

Es sei besonders betont, daß die obigen energetischen Betrachtungen bei einer vollständigeren Auswertung durch die mit diesen kausal ver-

<sup>8</sup> G. F. Hüttig, Mh. Chem. 85, 98 (1955), S. 108, Abb. 3.

knüpfte kinetische Sachlage ergänzt werden müssen. Es ist kein Zweifel, daß  $\text{CaF}_2$  gegenüber  $\text{NH}_3$  und ebenso auch gegenüber  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf, Diamant gegenüber  $\text{NH}_3$  und Korund gegenüber  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$  unbeeinträchtigt chemisch beständig sind, daß auch nach längeren Zeiten keine Reaktion eintreten wird und daß hier tatsächlich  $E_7 < E'_6$ . Wir wollen diese Art der Beständigkeit als *thermodynamisch bedingte Resistenz* bezeichnen. Im Gegensatz hierzu wird der Diamant oder irgendein beliebiger Stahl bei dauernder Berührung mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  zu dem Oxyd reagieren müssen, das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bei nicht zu hohen Temperaturen) mit  $\text{H}_2\text{O}$ , das  $\text{MoSi}_2$  mit  $\text{NH}_3$  und ebenso  $\text{O}_2$  u. a. m. Alle diese Stoffe haben nicht nur hohe Härte, sie gelten auch als chemisch resistent. Trotzdem wird bei diesen gegenüber den genannten Agenzien  $E_7 > E'_6$  sein und sie werden auch tatsächlich irgendeinmal reagieren. Sie reagieren aber äußerst langsam (wie beispielsweise Diamant an der Luft), weil das  $E'_6$  auch den Charakter der Aktivierungsenergie dieser Angriffsreaktion hat (vgl. vorhin Abschnitt d), und falls ein absolut hohes  $E'_6$  vorliegt, so wird dieses im Falle eines noch höheren  $E_7$  den chemischen Angriff zwar nicht verhindern, aber sehr verlangsamen. Wir wollen diesen Fall als eine *kinetisch bedingte Resistenz* bezeichnen. Beispielsweise ist die hohe Resistenz des Diamantes der Luft oder dem Wasserdampf gegenüber nicht thermodynamisch, sondern kinetisch bedingt und ebenso die der meisten Hartstoffe, wie  $\text{MoSi}_2$ .

Wenn es für den Fall, daß  $E_7 < E'_6$  auch nicht zur Bildung einer chemischen Verbindung kommen kann, so werden doch die Moleküle des Gases  $B$  mit der Oberfläche des Stoffes  $A$  eine Chemisorption eingehen. Eine solche Chemisorption unterscheidet sich energetisch von der dreidimensionalen chemischen Verbindungsbildung dadurch, daß bei der Chemisorption keine Aufweitungsarbeit geleistet wird, daß also  $E'_6 = \text{Null}$  ist und daß die *Biltz-Grimmsche* Gleichung die Form annimmt:

$$\underline{-E_2 = -E_7.}$$

Einer solchen Deduktion kann man vorhalten, daß ihre Zuständigkeit an die Voraussetzung geknüpft ist, daß die Energie der Anlagerung eines Moleküls  $B$  an ein Ion des festen Stoffes  $A$  unabhängig ist von der Größe des Abstandes von dem benachbarten Ion und weiters unabhängig ist von der Natur der übrigen Liganden, welche die fünf übrigen Koordinationsstellen besetzen. Wir sind uns dessen bewußt, daß die Gleichsetzung von  $E_2$  und  $E_7$  den Charakter einer ersten Näherung trägt und praktisch wohl zunächst nur auf eine qualitative Beurteilung einer Sachlage anwendbar ist. Indessen hat sich bei den Systemen Salz/Ammoniak, bei denen bis jetzt eine experimentelle Überprüfung vorgenommen wurde, gezeigt, daß die Beziehung  $E_2 = E_7$  innerhalb des Versuchsfehlers gilt.

Dies ist der Fall (vgl. Tabelle 1) bei dem System  $\text{KJ}/\text{NH}_3$ , bei welchem  $E_2 = 15,3$  und  $E_7 = 14,2$  kcal ermittelt wurde, und bei  $\text{BaCl}_2/\text{NH}_3$ , wo  $E_2 = 24,6$  und  $E_7 = 25$  kcal gefunden wurde, und schließlich (wegen des von mir geschätzten Wertes von  $E_7$  mit geringer Beweiskraft) bei  $\text{CaF}_2$ , wo  $E_2 = 29,3$  beobachtet, unabhängig hiervon  $E_7 = 30$  kcal geschätzt wurde. Angesichts dieser Ergebnisse ist vielleicht die Behauptung nicht mehr verfrüht, daß man bei Salzen in der relativ leicht zu bestimmenden *Chemisorptionsenergie* auch die *Einlagerungsenergie*, also *das Maß für die individuelle, ungehemmte Affinitätsbetätigung* zwischen *A* und *B* hat. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es interessant festzustellen, daß die Chemisorptionsenergie der Salze mit den einwertigen Alkalikationen  $\text{Me}^+$  innerhalb der Grenzen 11,4 ( $\text{NaCl}$ ) bis 15,3 ( $\text{KJ}$ ) beobachtet wurde, während sich für die Salze der Erdalkalihalogenide mit dem doppelt geladenen Kationen  $\text{Me}^{++}$  auch rund doppelt so große Chemisorptionsenergien, nämlich 24,6 für  $\text{BaCl}_2$  und 29,3 kcal für  $\text{CaF}_2$ , ergeben.

Zuletzt sei noch auf eine Tatsache hingewiesen, deren experimentelle Feststellung uns zunächst als ein Paradoxon vorkam. Es ist dies das Ergebnis, das den *chemisch resistentesten* und *härtesten Stoffen* in vergleichbaren Fällen die *höchste Chemisorptionsenergie*  $E_7$  zukommt; so ist beispielsweise (vgl. Tabelle 1)  $E_2$  bei dem chemisch äußerst resistenten  $\text{CaF}_2$  29,3 kcal, hingegen bei dem schon in Wasser löslichen und sehr reaktiven  $\text{BaCl}_2$  nur 24,6 kcal; die typischen Hartstoffe  $\text{MoSi}_2$  und  $\text{WSi}_2$  zeigen unter den untersuchten Stoffen überhaupt die höchsten Chemisorptionsenergien.

Nach den bisherigen Ausführungen besteht wohl kein Zweifel darüber, daß für einen harten Stoff eine hohe Aufweitungsenergie  $E'_6$  bzw. eine hohe Kohäsionsenergie  $E_6$  charakteristisch ist. Aber man kommt auch auf deduktivem Wege zu der Erkenntnis, daß eine hohe Kohäsionsenergie  $E_6$  auch mit einer hohen Einlagerungsenergie  $E_7$  und damit (so wie es auch tatsächlich beobachtet wird) mit einer hohen Chemisorptionsenergie  $E_2$  kausal verknüpft sein muß. Eine hohe Kohäsionsenergie bedeutet eine starke Bindung, also große Affinitätsbetätigung der Gitterbausteine des Stoffes *A* untereinander. Für die in der Oberfläche von *A* liegenden Atome (Ionen) ist die sechste Koordinationsstelle unbesetzt (vgl. den vorangehenden Abschnitt I c). Die Annahme, daß die Festigkeit der Bindung in der sechsten Koordinationsstelle (Oberfläche) symbat geht mit der Festigkeit der Bindung an den übrigen fünf Koordinationsstellen, ist das modellmäßige Bild für den Sachverhalt, daß ein großes  $E_6$  auch ein relativ großes  $E_2$  bedingt.

Die Mikrohärtigkeit eines Salzes *A* ist bedingt durch eine hohe Kohäsionsenergie  $E_6$  bzw. hohe Aufweitungsenergie  $E'_6$ , die aber wohl zwangsläufig auch eine relativ hohe Chemisorptionsenergie  $E_2$  und damit auch

eine hohe Einlagerungsenergie  $E_7$  zur Folge haben. Ist hierbei  $E_2 < E'_6$ , so ist die chemische Resistenz thermodynamisch bedingt, im gegenteiligen Falle ist sie kinetisch bedingt (vgl. oben).

Die kinetisch bedingte Resistenz vieler Hartstoffe, wie beispielsweise des  $\text{MoSi}_2$ , bedeutet, daß dieser Stoff beispielsweise gegenüber  $\text{NH}_3$  oder  $\text{O}_2$  zunächst eine *van der Waalssche* Sorption eingeht, die dann in eine Chemisorption übergeht und daß diese molekulare chemisorbierte Schicht als chemische Reaktion von der Oberfläche her gegen das Innere fortschreitet, um schließlich das ganze Adsorbens chemisch zu wandeln. Es ist denkbar, daß ein solcher mit einem geeigneten Sorptiv durchgeführte Vorgang in einem richtigen Zeitpunkt unterbrochen zu einer Schutzschicht gegen die Atmosphärien führt.