

Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und -oxyde, 6. Mitt.:*

Das Zustandsdiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$

Von

Karl Torkar

Unter Mitarbeit von **H. Krischner**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1960)

Nach Umsetzungsreaktionen von metallischem Al mit Wasserdampf im Autoklaven bei Temperaturen zwischen 100 und 500° C bei Drucken bis zu 300 Atm wurde ein Zustandsschaubild für das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ gezeichnet. Es wurden Bildungsbedingungen für Bayerit, Böhmit, Diaspor, Al_2O_3 -Form K I, Autoklaven-Gamma und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ angegeben. Bayerit wird als das beständige Trihydroxyd angesehen, Gibbsit als eine Natrium-stabilisierte Form. Für den Übergang von Böhmit bzw. Diaspor zu Korund wurde eine Gleichgewichtskurve gezeichnet. Aus dem Vergleich dieser Kurve mit Arbeiten anderer Autoren wird vermutet, daß es bisher in keinem Falle gelungen ist, ein echtes Gleichgewicht experimentell zu erfassen, da immer mindestens eine Reaktionskomponente einen Mehrgehalt an Energie aufweist, wodurch die Lage der Umwandlungskurve verändert wird.

Es sind eine große Anzahl von Arbeiten bekannt, die sich mit der Bestimmung von Gleichgewichtszuständen im System Aluminiumoxyd/Wasser beschäftigen. Bei den älteren Arbeiten wurden meist Entwässerungsreaktionen bei Atmosphärendruck oder stark vermindertem Druck durchgeführt. Zu erwähnen sind vor allem die zahlreichen Veröffentlichungen von *G. F. Hüttig* und Mitarbeitern¹, die zur Druckein-

* 5. Mitt., Mh. Chem. **91**, 757 (1960).

¹ *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Handbuch d. allg. Chemie IX, „Hydroxyde und Oxyhydrate“, Leipzig 1937.

stellung das Tensieudiometer verwendeten. *R. Fricke*¹ bediente sich kleinerer Druckräume, mußte aber trotzdem oft monatelang auf konstante Druckeinstellung warten, wobei in vielen Fällen keine reproduzierbaren Werte erhalten wurden. Wie aus kritischen Betrachtungen dieser beiden Autoren hervorgeht, konnte in den wenigsten Fällen von einem exakt erfaßten Gleichgewicht gesprochen werden. Die Abgabe von Wasserdampf aus den kristallisierten Hydroxyden und damit die Gleichgewichtseinstellung erfolgt bei Entwässerungsvorgängen so langsam, daß weder nach statischen noch nach dynamischen Methoden wirkliche Gleichgewichtswerte erhalten werden können. Aus den hier dargelegten Gründen scheiden diese Versuche für die exakte Bestimmung von Gleichgewichtsdrucken und Gleichgewichtstemperaturen aus.

G. W. Morey und *E. Ingerson*² wiesen auf die Schwierigkeiten hin, die bei Dehydratationsmethoden auftreten, da nur geringe Wasserdampfdrucke Anwendung finden und die Dehydratationsprodukte meist schlecht kristallisiert sind. Es wurde daher der Vorschlag gemacht, hydrothermale Untersuchungsmethoden anzuwenden. Durch den höheren Wasserdampfdruck vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die erhaltenen Produkte sind meist gut kristallisiert.

A. Laubengayer und *R. Weisz*³ untersuchten dann das System Aluminiumoxyd-Wasser mit Hilfe hydrothormaler Methoden im Temperaturbereich zwischen 100 und 500° C. Bedingt durch die Konstruktion der verwendeten Druckgefäße konnte nur mit gesättigtem Wasserdampf gearbeitet werden. Die Resultate dieser Arbeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1. Stabilitätsbereiche nach *A. Laubengayer* und *R. Weisz*

1. α - Al_2O_3 , Korund, ist die stabile Form über 450° C
2. Gamma- Al_2O_3 ist metastabil im ganzen untersuchten Gebiet
3. Diaspor ist beständig zwischen 280 und 450° C
4. Böhmit ist zwischen 155 und 280° C stabil
5. Gibbsit ist instabil über 155° C
6. Bayerit ist instabil über 155° C, aber auch unter dieser Temperatur scheint er weniger stabil zu sein als Gibbsit

Dabei ist bemerkenswert, daß die gefundenen Übergangskurven meist nur von der Tieftemperaturseite her erreicht werden konnten. Nur der Übergang von Diaspor zu Korund konnte reversibel gestaltet werden, wobei aber nur das Wachstum oder Lösen von Impfkristallen als Hinweis für eine Gleichgewichtseinstellung angesehen wurde.

Eine ähnliche Arbeit, die sich ebenfalls mit Stabilitätsbereichen verschiedener Aluminiumoxydformen beschäftigt, hatte schon einige Jahre

² *G. W. Morey* und *E. Ingerson*, Amer. Mineralogist **22**, 1121 (1937); Econ. Geol. **32**, 607 (1937).

³ *A. W. Laubengayer* und *R. S. Weisz*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 247 (1943).

vorher *W. Noll*⁴ durchgeführt. Da aber weder Herkunft noch Reinheitsgrad der verwendeten Hydroxydgel angegeben wurden, besitzen diese Daten einen geringeren Wert als die früher erwähnten. Es sei hier auf die Originalliteratur verwiesen.

G. Ervin jr. und *E. F. Osborne*⁵ haben das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ untersucht und den Versuch unternommen, ein Gleichgewichtsdiagramm aufzustellen. Bei der verwendeten Versuchsanordnung war es möglich,

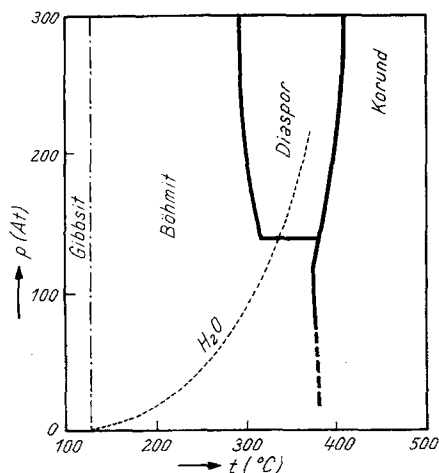


Abb. 1. Gleichgewichtsdiagramm nach *G. Ervin* und *E. Osborne*

den Druck unabhängig von der Temperatur zu verändern. Es wurden Drucke bis zu 3500 Atm erreicht. Die Reaktionszeiten betrugen zwei und mehr Tage. Als Ausgangsmaterial für die Druckversuche wurden in den meisten Fällen ausgefälltes Aluminiumoxyd-gel und Gamma-Aluminiumoxyde verwendet, die durchweg eine hohe Reinheit aufwiesen. Die Ergebnisse wurden in einem Druck-Temperatur-Diagramm zusammengefaßt, das in Abb. 1 wiedergegeben ist.

Wie man aus diesem Diagramm ersehen kann, wird Gibbsite unterhalb von 130° C bei allen Drucken als die beständige Phase angesehen.

Das Böhmitgebiet liegt zwischen 130 und 385° unter 140 Atm, während er sich oberhalb dieses Druckbereiches bis 275 bzw. 300° C erstreckt. Diaspor ist zwischen etwa 275 und 300° bzw. 385—415° oberhalb von 140 Atm, beständig. An das Böhmit- bzw. Diasporgebiet schließt gegen höhere Temperaturen das Korundgebiet an. Allerdings wurden diese Versuche von *Ervin* und *Osborne* nicht bis zu Drucken von einer Atm herunter weitergeführt, so daß zwischen den Versuchen, die bei hohen Drucken ausgeführt wurden, und den Werten, die bei Atmosphärendruck erhalten werden, eine Lücke klafft.

Aber auch in dieser Arbeit konnten vielfach keine echten Gleichgewichte ermittelt werden, da weder Korund noch Diaspor in Tieftemperaturformen übergingen. Es wurde daher in vielen Fällen Gamma-Aluminiumoxyd zusammen mit Aluminiumoxyd-gel als Ausgangsmaterial verwendet. Wurde bei beiden Präparaten an zugesetzten Impfkristallen ein Wachstum oder Lösung festgestellt, so hielt man das Gleich-

⁴ *W. Noll*, N. Jb. Min. Geol. Beil. **70**, 65 (1935); Min. petr. Mitt. **48**, 210 (1936).

⁵ *G. Ervin jr.* und *E. F. Osborne*, J. Geol. **59**, 381 (1950).

gewicht für erreicht. In manchen Fällen begnügte man sich auch mit der Feststellung der Richtung einer Gleichgewichtseinstellung.

Eine weitere Arbeit, die erst nach Fertigstellung unserer experimentellen Versuche veröffentlicht wurde, stammt von G. C. Kennedy⁶. Er untersuchte das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich zwischen 100 und 600° bei Drucken von 5000—40000 Atm. Bei diesen Versuchen wurden Gemenge von Bayerit und Gibbsit in Bridgmanbomben erhitzt. Die Reaktionszeiten betragen meist 1 Stunde, da sich nach

dieser Versuchsdauer bei den hier verwendeten extrem hohen Drucken keine weiteren Veränderungen feststellen ließen. Allerdings wird auch in dieser Arbeit darauf hingewiesen, daß in vielen Fällen keine echten Gleich-

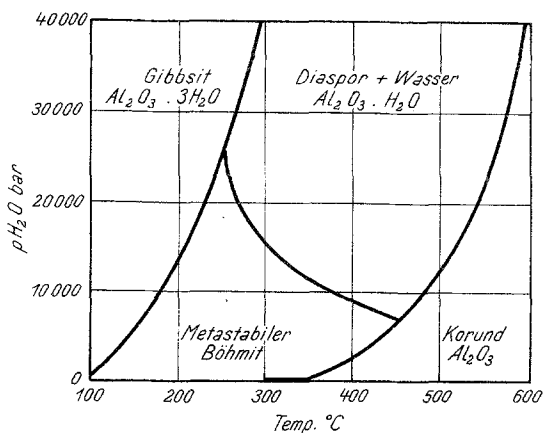


Abb. 2. Hochdruckdiagramm nach G. C. Kennedy

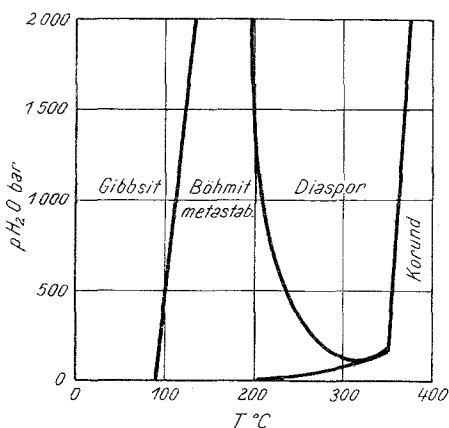


Abb. 3. Tiefdruckgebiet im Diagramm nach G. C. Kennedy

dieser Hochdruckversuche wurden in einem Diagramm zusammengefaßt, das in Abb. 2 wiedergegeben ist.

Außer diesen Hochdruckversuchen wurden von Kennedy noch eine

⁶ G. C. Kennedy, Amer. J. Sci., **257**, 563 (1959).

Reihe von Reaktionen bei tieferen Drucken durchgeführt, wobei gebräuchliche Autoklaven Verwendung fanden. Als Ausgangsmaterial wurde Aluminiumoxyd-gel mit Impfkristallen verwendet. Die Reaktionszeiten betrugen 1—3 Monate. Diese Ergebnisse wurden in Form eines Diagramms zusammengefaßt, wobei teilweise die Werte von *G. Ervin* und *E. Osborne* Verwendung fanden. Dieses Diagramm ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Die Grenzkurve Gibbsit-Böhmit ist nur nach zwei experimentell bestimmten Punkten gezeichnet worden. Bei Atmosphärendruck geht Gibbsit bei etwa 90° C in Böhmit über, bei 10000 Atm, wurde der Übergang bei 180° C beobachtet. Es handelt sich dabei allerdings nicht um eine Gleichgewichtskurve, da nach *Kennedy* Böhmit keine beständige Phase im Diagramm darstellt. Die Gleichgewichtskurve Gibbsit-Diaspor müßte etwa parallel zu der gezeichneten Kurve verlaufen, aber einige Grade gegen tiefere Temperaturen verschoben.

Die Grenzkurve Diaspor-Korund verläuft bei höheren Drucken ziemlich steil, macht aber bei 350° C und 150 Atm, wo sie die Wasserdampfkurve schneidet, einen Knick und verläuft dann entlang der Wasserdampfkurve oder etwas darunter gegen tiefere Temperaturen.

G. C. Kennedy berechnet nach thermochemischen Daten, die von *K. Kelley* und *King* bestimmt wurden, die Steigung der Umwandlungskurve Böhmit-Diaspor mit einem Wert von 88 Atm/Grad. Aus einer weiteren Rechnung, bei der ΔS und ΔV druck- und temperaturunabhängig angenommen wurden, wird gefolgert, daß es kein Existenzgebiet für Böhmit im Zustandsdiagramm geben könne.

K. Torkar und *H. Worel*⁷ haben schon einige Jahre vorher den Versuch unternommen, das Zustandsdiagramm Aluminiumoxyd-Wasser auf Grund thermochemischer Daten zu berechnen. Bei diesem Diagramm, das nur im Bereiche niederer Drucke und Temperaturen gilt, wurde die Umwandlungskurve der Aluminiumtrihydroxyde zu Böhmit bei tieferen Temperaturen gefunden, als aus den Entwässerungsreaktionen zu erwarten war. Eine gute Übereinstimmung zeigte sich aber mit den Werten, die bei der elektrolytischen Herstellung von Aluminiumhydroxyden erhalten wurden. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß Entwässerungsreaktionen in den wenigsten Fällen zur Bestimmung von Gleichgewichten herangezogen werden können. Die experimentell ermittelten Zersetzungstemperaturen sind vielfach kinetisch bedingt und die entstehenden Stoffe weisen meist einen Mehrgehalt an freier Energie auf, wodurch die Umwandlungskurven stark verschoben werden können. Günstiger wäre es, wie schon *K. Torkar* und *H. Worel* ausführten, Bildungsreaktionen zur Feststellung von Gleichgewichtszuständen heran-

⁷ *K. Torkar* und *H. Worel*, Mh. Chem. **88**, 739 (1957).

zuziehen. Darunter werden hier Reaktionen verstanden, die zur Bildung von Aluminiumhydroxyden und -oxyden von metallischem Al ausgehen. Nur bei diesen Reaktionen kann man damit rechnen, daß das jeweils thermodynamisch stabilste Hydroxyd oder Oxyd entsteht. Wenn auch die *Ostwaldsche* Stufenregel die Verhältnisse etwas verschleiern kann, hat man doch den Vorteil, daß die Aktivierungsenergien bei Bildungsreaktionen keine Rolle spielen, während sie beim thermischen Abbau die Reaktionen stark beeinflussen.

Als Bildungsreaktionen kann man sich bei tiefen Temperaturen der Elektrolyse an Aluminiumelektroden bedienen, worüber in Mitt. 1 ausführlicher berichtet wurde. Auch die direkte Zersetzung von metallischem Al mit Wasserdampf kann für solche Bestimmungen verwendet werden. Bei tiefen Temperaturen muß das metallische Al mit Hg oder J₂ aktiviert werden, bei Temperaturen über 100° C zersetzt Wasserdampf Al ohne vorherige Aktivierung.

Diese direkte Zersetzung von metallischen Al mit Wasserdampf unter Druck, die in Mitt. 3—5 näher besprochen wurde, schien uns zur Feststellung von Gleichgewichtszuständen am geeignetsten zu sein. Diese Reaktion ermöglicht es, reinste, vor allem alkalifreie Aluminiumoxyde herzustellen. Das ist von großer Wichtigkeit, da gewisse Aluminiumoxydformen oft schon durch kleinste Mengen Alkali stabilisiert werden, wie man aus verschiedenen Arbeiten ersehen kann (vgl. Zusammenfassung bei *A. Russel*⁸ sowie *L. Bertsch*⁹). Ein weiterer Vorteil der direkten Umsetzung metallischen Aluminiums mit Wasserdampf ist die Möglichkeit, hohe Drucke anwenden zu können, wodurch eine Gleichgewichtseinstellung stark beschleunigt wird.

Unsere Versuche zum Zustandsdiagramm wurden in einem 1 l-Autoklaven durchgeführt. Die Beheizung erfolgte elektrisch, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 30—50 Min. Als Ausgangsmaterial für die Zersetzungsversuche wurden Aluminiumspäne oder Aluminiumwürfel (0,5 cm Kantenlänge) mit 99,996% Al verwendet. Das Ausgangsmaterial befand sich in Platintiegeln, die mit einem Deckel lose bedeckt waren. Die Reaktionszeiten schwankten zwischen 9 Stunden und einigen Wochen.

Das untersuchte Gebiet erstreckt sich von 100—500° C bei Drucken von 15—300 Atm. Links von der im Diagramm strichliert eingezeichneten Wasserdampfdruckkurve konnten aus apparativen Gründen keine Experimente vorgenommen werden. Es wurden einige hundert Versuche durchgeführt, nach denen ein Zustandsschaubild gezeichnet wurde. Diesem in Abb. 4 wiedergegebenen Schaubild ist eine Reaktionszeit von 10 bis 20 Stunden zugrunde gelegt, wenn man Aluminiumspäne als Ausgangs-

⁸ *A. S. Russel*, *Technic. Paper No. 10, Alumina Properties, Aluminium Comp. America, 1953.*

⁹ *L. Bertsch*, *Dissert., Univ. Graz 1959.*

material verwendet. Dabei muß darauf hingewiesen werden, daß nur die Kurve, die das Böhmit- bzw. Diasporgebiet gegen höhere Temperaturen begrenzt, als Gleichgewichtskurve angesehen werden kann. Die anderen, im Diagramm eingezeichneten Linien sind kinetisch bedingt und verschieben sich bei längerer Versuchsdauer.

Wie schon in früheren Mitteilungen ausgeführt wurde, entstehen bei der Umsetzung von metallischen Al mit Wasserdampf unter Druck folgende Aluminiumoxyd-formen:

Tabelle 2. Experimentell erhaltene Aluminiumoxydformen

Bayerit, $\text{Al}(\text{OH})_3$
 Böhmit, $\text{AlO}(\text{OH})$
 Diaspor, $\text{AlO}(\text{OH})$
 Al_2O_3 -Form K I
 Autklaven-Gamma
 Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Die Gebiete, in denen nach 10—20stdg. Versuchszeit eine dieser Komponenten als Hauptbestandteil entsteht, sind aus dem Diagramm zu ersehen, das in Abb. 4 wiedergegeben ist.

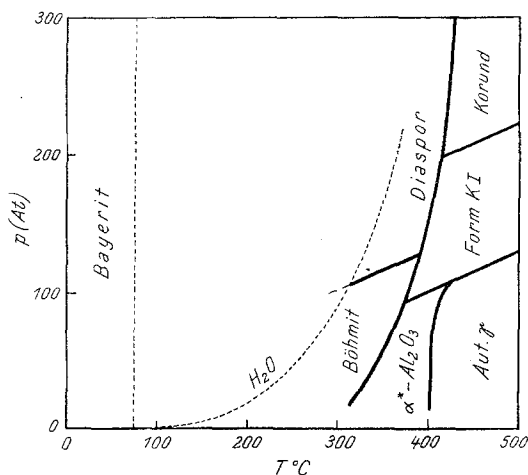


Abb. 4. Zustandsdiagramm nach K. Torkar und H. Krischner

Im Existenzgebiet der Aluminiumtrihydroxyde wurde bei unseren Versuchen ausschließlich Bayerit erhalten. Das ist bemerkenswert, da bisher von den meisten Autoren die Auffassung vertreten wurde, daß Gibbsit das stabile Aluminiumtrihydroxyd darstellt und Bayerit zu Gibbsit altern müsse. G. C. Kennedy erhielt zwar bei seinen Versuchen ebenfalls ausschließlich Bayerit, betrachtet diesen aber als metastabil gegenüber Gibbsit.

Um eine eventuelle Alterung von Bayerit zu Gibbsit feststellen zu können, unterzogen wir verschieden hergestellte Bayeritpräparate einer Alterung unter Wasser. Nach monatelanger Lagerung unter Wasser zeigten Bayeritpräparate, die durch Elektrolyse unter Verwendung von Aluminiumelektroden hergestellt worden waren, keine Änderung im Röntgendiagramm. Ein Bayerit, der durch Hydrolyse von Aluminiumäthylat in Reinstwasser erhalten wurde, zeigte nach zweijähriger Alterung bei 73°C in einem Silbergefäß unter Wasser nur die Röntgeninterfe-

renzen des Bayerits. Es gelang uns in keinem Falle bei Ausschluß von Alkali Bayerit zu Gibbsit zu altern.

Waren aber geringe Mengen Alkali vorhanden, so konnte Gibbsit auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Beim Umsatz von Aluminiumspänen mit alkalihaltigem Wasser unter Druck bildete sich nach einigen Stunden Gibbsit. Auch bei der Alterung beliebig hergestellter Bayerite fand bei Anwesenheit von Alkali eine Umsetzung zu Gibbsit statt.

*L. Bertsch*⁹ hat diese Verhältnisse näher untersucht, worüber in einer späteren Mitteilung ausführlicher gesprochen werden soll.

Auf Grund dieser hier angeführten Versuche vertreten wir die Meinung, daß Bayerit das beständige Aluminiumtrihydroxyd darstellt. Dabei ist darauf hinzuweisen, daß nach unserer Meinung zwar Reinstbayerit stabiler ist als alkalifreier Gibbsit (dessen Herstellung bisher noch nirgends gelang), Na-haltiger Gibbsit aber beständiger ist als Na-haltiger Bayerit. Gibbsit muß also als eine durch geringe Alkalimengen stabilisierte Form des $\text{Al}(\text{OH})_3$ angesehen werden. Man kann das als Parallelerscheinung zum Auftreten der Beta- und Zeta-Aluminiumoxydformen auffassen, die nach *A. G. Rankin* und *H. E. Mervin*¹⁰ sowie *H. Barlett*¹¹ und *E. Kordes*¹² als durch geringe Alkalimengen stabilisierte Formen angesehen werden müssen.

Zu Abb. 4 soll im Detail ausgeführt werden: Die Abgrenzung des Bayeritgebietes konnte bei uns nur bei Drucken bis zu 1 Atm vorgenommen werden. Bei Normaldruck entstand sowohl bei der Elektrolyse als auch bei der Hydrolyse bis zu 75° C Bayerit, darüber Böhmit.

Das Böhmit- bzw. Diasporgebiet wird gegen höhere Temperaturen durch eine Kurve begrenzt, die auch nach längeren Versuchszeiten unverändert erhalten bleibt. Diese Kurve, die als Gleichgewichtskurve angesehen werden kann, ergibt bei einer Auftragung von $\ln p$ gegen $1/T$ eine Gerade. Allerdings ist diese nicht identisch mit der aus den Daten bei *K. Kelley*¹³ berechneten Übergangskurve von stabilem Böhmit zu stabilem Alpha-Aluminiumoxyd. Wir nehmen daher an, daß die experimentell beobachtete Grenzkurve nicht zwischen stabilen Phasen verläuft, sondern daß eine oder beide Reaktionskomponenten einen Mehrgehalt an freier Energie aufweisen, wodurch das für stabile Phasen berechnete Gleichgewicht verschoben wird.

Auch ist es in unserer Arbeit gelungen, Proben von α^* - Al_2O_3 quantitativ zu Böhmit oder Diaspor zu bewässern, worüber in Mitt. 5 berichtet wurde; damit war es aber erstmalig möglich, von der Hochtemperaturseite an

¹⁰ *A. G. Rankin* und *H. E. Mervin*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 568 (1916).

¹¹ *H. Barlett*, J. Amer. Ceram. Soc. **15**, 361 (1932).

¹² *E. Kordes*, Z. Kristallogr. (A) **91**, 592 (1935).

¹³ *K. K. Kelley*, Contrib. Data theoret. Metallurgy, U.S. Dept. Interior, Bureau Mines, Bull. 476 (1949), Bull. 477 (1950).

die Übergangskurve α - Al_2O_3 -Diaspor heranzukommen. Allerdings war diese so erhaltene Kurve nicht identisch mit der aus den Bildungsreaktionen bestimmten, sondern verlief bei tieferen Temperaturen. Das war aber zu erwarten, da bei dieser Reaktion mit anderen Energieinhalten der Reaktionskomponenten gerechnet werden muß als bei Bildungsreaktionen. In Übereinstimmung damit gelang diese Bewässerung nur mit α^* -Aluminiumoxydpräparaten, die einen Mehrgehalt an Energie aufwiesen.

Die Linie, die das Böhmitgebiet vom Diasporgebiet trennt, gibt uns einen Hinweis, ab welchen Druck- und Temperaturverhältnissen bei den eingangs erwähnten Reaktionsbedingungen mit dem Auftreten merklicher Mengen Diaspor neben Böhmit zu rechnen ist. Etwas unterhalb dieser Linie konnte Diaspor vielfach noch elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden, obwohl röntgenographisch noch kein Diaspor festgestellt werden konnte. Auch ist bemerkenswert, daß bei Bewässerungsversuchen an aktiven α^* -Aluminiumoxyden oberhalb dieser Grenzkurve vielfach Diaspor erhalten wurde, während bei tieferen Drucken bzw. Temperaturen in allen Fällen nur Böhmit entstand.

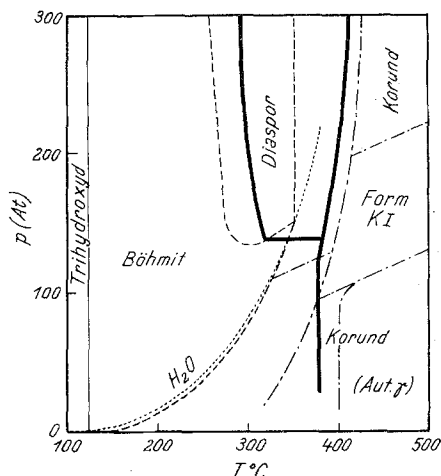


Abb. 5. Zusammenstellung der besprochenen Zustandsdiagramme

- Diagramm nach Ervin und Osborne
- - - Diagramm nach Kennedy (Tiefdruck)
- . - . - Diagramm nach Torkar und Krischner

Ein Übergang von Diaspor zu Böhmit konnte aber nie festgestellt werden. Aus unseren Versuchen kann daher nichts darüber gesagt werden, ob es einen Stabilitätsbereich für Böhmit im Zustandsdiagramm gibt.

Das Entstehungsgebiet des Autoklaven-Gamma, das bei Temperaturen über 400°C und Drucken unter etwa 100 Atm gezeichnet wurde, verschiebt sich bei langen Reaktionszeiten gegen höhere Temperaturen und niedrigere Drucke, wird also kleiner. Bei extrem langen Reaktionszeiten könnte man also mit dem Verschwinden dieser als metastabil anzusehenden Aluminiumoxydform rechnen. Das Entstehungsgebiet der Al_2O_3 -Form K I verschiebt sich ebenfalls bei langen Reaktionszeiten etwas gegen tiefere Drucke, doch kann über einen Stabilitätsbereich dieser Form noch nichts endgültiges ausgesagt werden.

Um nun die am Anfang dieser Mitteilung angeführten Arbeiten anderer Autoren mit unseren Ergebnissen vergleichen zu können, haben wir das Zustandsdiagramm nach Ervin und Osborne, das Tieftemperatur-diagramm

von *G. C. Kennedy* und die Kurven aus unserer Arbeit in ein Diagramm gezeichnet, das in Abb. 5 wiedergegeben ist. Auffallend ist, daß in allen drei hier besprochenen Arbeiten unterschiedliche „Gleichgewichtskurven“ erhalten wurden. Dafür können, wie eingangs kurz erwähnt, verschiedene Gründe in Betracht gezogen werden.

Bei den meisten bisher durchgeführten Versuchen wurden Entwässerungsreaktionen zur Feststellung von Gleichgewichtsbedingungen herangezogen. Da aber der Übergang eines festen Stoffes in einen anderen meist mit einer beträchtlichen Aktivierungsenergie verbunden ist, wird auch bei extrem langen Reaktionszeiten eine scheinbare Gleichgewichtstemperatur ermittelt, die nicht dem wahren thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Außerdem sind bei Festkörperreaktionen, vor allem aber bei einer Reaktion vom Typus: $AB_{\text{fest}} \rightarrow A_{\text{fest}} + B_{\text{gasf.}}$, wie *G. F. Hüttig*¹⁴ ausführte, die entstehenden festen Stoffe oft stark mit Gitterbaufehlern behaftet und weisen einen erhöhten Gehalt an freier Energie auf. Dieser Mehrgehalt an Energie beeinflusst aber die Lage des Gleichgewichtes, wie von *G. F. Hüttig* an zahlreichen Beispielen gezeigt wurde.

Nach Vergleich dieser hier angeführten Arbeiten vertreten wir die Meinung, daß es bisher in keinem Falle gelungen ist, experimentell ein echtes Gleichgewicht im Sinne der klassischen Thermodynamik zu erfassen. Je nach verwendetem Ausgangsmaterial wurden verschieden aktive Reaktionskomponenten erhalten, was sich auf die Lage des Gleichgewichtes auswirkt. Nur wenn dieser Mehrgehalt an Energie der an einer Reaktion beteiligten Stoffe berücksichtigt wird, können die experimentell ermittelten Kurven richtig gedeutet werden.

¹⁴ *G. F. Hüttig*, Hdb. Katal. VI. Verl. Springer (1943).