

## Der Prozeß des Kalkbrennens.

Ein Beitrag zur Kenntnis heterogener Gleichgewichte.

Von GUSTAV F. HÜTTIG und MATHIAS LEWINTER.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

(Vorgetragen von G. F. Hüttig auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.)

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

### 1. Problemstellung.

Das Kalkbrennen ist kein so einfacher Vorgang, wie fast allgemein angenommen wird. Es wird für den hier zugrunde liegenden Prozeß der thermischen Dissoziation des Calciumcarbonates in Calciummoxyd und Kohlendioxyd fast stets die Annahme gemacht, daß die festen Phasen nur in singulärer Zusammensetzung auftreten. Eine solche schematische Unterstellung steht aber mit den einfachsten experimentellen Beobachtungen im Widerspruch und führt zu irrgigen Fragestellungen. Diese führen dann zum Beispiel zu der Tatsache, daß die Dissoziationsdrucke des Calciumcarbonates von vielen Forschern zum Teil mit größter Präzision und Umsicht bestimmt wurden, und die Ergebnisse der verschiedenen Autoren dennoch in vollkommen unzulässiger Weise voneinander abweichen. Für den Dissoziationsdruck von 760 mm wurden von den einzelnen Autoren folgende Zersetzungstemperaturen angegeben. Le Chatelier<sup>1)</sup>: 812°, Brill<sup>2)</sup>: 825°, Andrusow<sup>3)</sup>: 882°, Franck und Heimann<sup>4)</sup>: 890°, Rinne<sup>5)</sup>: 893°, Pott<sup>6)</sup>: etwa 895°, Adams und Smith<sup>7)</sup>: 897°, Herzfeld<sup>8)</sup>: Kalkstein 900°, Marmor 1030°, Johnston<sup>9)</sup>: oberhalb 900°, Bäckström<sup>10)</sup>: 902° bis 906°, Friedrich<sup>11)</sup>: 910° bis 920°, Hedwall<sup>12)</sup>: 910° bis 926°, Zawrieff<sup>13)</sup>: etwa 910°, Riesenfeld<sup>14)</sup>: etwa 912°, Debray<sup>15)</sup>: 1120°. — Beachtenswert ist, daß De Forcand<sup>16)</sup> und Raoult<sup>17)</sup> glaubten, außer der Verbindung CaCO<sub>3</sub> auch noch die Existenz einer Verbindung CaCO<sub>3</sub>.CaO anzunehmen zu müssen, und daß sich Zawrieff<sup>13)</sup> über die mangelhafte Reproduzierbarkeit der gemessenen Drucke eingehende Gedanken gemacht hat.

Im nachfolgenden werden zunächst (Abschnitt 2) die verschiedenen möglichen Arten des Verlaufes von thermischen Dissoziationen heterogener Systeme nach Typen geordnet. Hierauf werden nach kurzer Besprechung unserer Versuchsanordnungen (Abschnitt 3) die Ergebnisse einer größeren Anzahl von Versuchsreihen über den thermischen Zerfall des Calciumcarbonates mitgeteilt (Abschnitt 4). Die Beobachtungen beziehen sich vor allem auf die Reaktionsgeschwindigkeiten, die Gleichgewichtseinstellungen und auf röntgenspektroskopische Aufnahmen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 102, 1243 [1883].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorg. Chem. 45, 275 [1905].

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 116, 81 [1925].

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochem. 33, 469 [1927].

<sup>5)</sup> Victor Goldschmidt-Festschrift, S. 213. C. Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg 1928.

<sup>6)</sup> Dissert. Freiburg i. B. 1905.

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1167 [1923].

<sup>8)</sup> Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1897, 820.

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 30, 1357 [1908]; 32, 938 [1910].

Ztschr. physikal. Chem. 65, 737 [1909].

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2432 [1925].

<sup>11)</sup> Ztschr. Mineralogie 1912, 654.

<sup>12)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 98, 47 [1916].

<sup>13)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 41, 34 [1909].

<sup>14)</sup> Journ. Chim. physique 7, 561 [1909].

<sup>15)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 64, 603 [1867].

<sup>16)</sup> Ann. Chim. et Phys. 28, 412 [1903].

<sup>17)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 92, 189 [1881].

pische Aufnahmen. Hierbei war es uns wichtig, alle diejenigen Umstände, die auf das Ergebnis irgendwie von Einfluß sein könnten, dem Experiment als bekannte Größen entnehmen zu können und mit denselben unter Konstanthaltung der übrigen Umstände Einzelvariationen durchzuführen. Zum Schluß (Abschnitt 5) wird versucht, auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse ein Bild über die bei dem Zerfall stattfindenden Einzelvorgänge und deren Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen<sup>18)</sup>.

### 2. Vorgänge und Gesetze, die bei der Deutung einer thermischen Dissoziation Fest → Fest + Gas zuständig sein können.

Es sollen in diesem Abschnitt diejenigen Vorgänge bzw. deren Gesetzmäßigkeiten umschrieben werden, die hier zur Erklärung des Gesamtverlaufes herangezogen werden können. Es sei hierzu ausdrücklich betont, daß die Darlegungen dieses Abschnittes 2 die Gültigkeit für alle Systeme beanspruchen, deren feste Phasen insgesamt aus zwei Komponenten aufgebaut sind, wovon die eine Komponente auch die über den festen Phasen liegende Gasphase bildet; im Interesse einer konkreten Erläuterung wird aber stets auf den uns hier interessierenden Prozeß des Zerfalles des CaCO<sub>3</sub> zurückgegriffen werden.

A: Der Vorgang geht vor sich nach dem Schema CaCO<sub>3</sub> (kristallisiert) → CaO (kristallisiert) + CO<sub>2</sub> (Gas). Die bildliche Darstellung einer Isotherme (= p/N-Diagramm)<sup>19)</sup>, die diesem Verhalten entsprechen würde, ist in Abb. 1 als A eingezeichnet. Dieses Schema würde ferner verlangen, daß mit fortwährender Zersetzung des Calciumcarbonates die Druckeinstellungszeiten ( $= t_1$ ) ständig größer und die in ihrer Stellung stets unverändert auftretenden Röntgeninterferenzen des Calciumcarbonates immer schwächer und die des Calciummoxydes immer stärker werden.

Weiters die meisten Untersuchungen dieser Reaktion nehmen dieses Schema A ohne nähere Überprüfung als komplikationslos gültig an<sup>20)</sup>.

B: Der Vorgang des Zerfalles geht stufenweise unter Bildung stöchiometrisch konstituierter Zwischenverbindungen.

<sup>18)</sup> Eine ausführlichere Darstellung, namentlich auch in bezug auf die zahlenmäßige Wiedergabe der Versuchsergebnisse und die Kritik der bisher zu diesem Thema veröffentlichten Arbeiten, ist niedergelegt in M. Lewinter's Dissertation „Zur Kenntnis des Prozesses des Kalkbrennens“, Deutsche Technische Hochschule Prag 1928. (Nur als Schreibmaschinenexemplar vorhanden.)

<sup>19)</sup> In dieser Abhandlung ist die folgende Bezeichnungsweise eingehalten: p = der Druck, der sich endgültig eingestellt hat in Millimetern Quecksilber, N = Anzahl Mole CO<sub>2</sub>, die auf 1 Mol CaO im festen Bodenkörper nach der Druckeinstellung vorhanden waren.

<sup>20)</sup> Vgl. die Fußnoten 1 bis 15 des Abschnittes 1, ferner z. B. F. Pollitzer, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 17, 74 f. [1912], u. a. O.

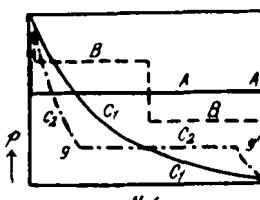


Abb. 1.

dungen vor sich, also z. B.:  $\text{CaCO}_3$  (kristallisiert)  $\rightarrow \text{CaO} \cdot n\text{CO}_2$  (kristallisiert) +  $(1-n)\text{CO}_2$  (Gas), und erst wenn das gesamte  $\text{CaCO}_3$  in dieser Weise umgewandelt ist, setzt als zweite Reaktion der Zerfall  $\text{CaO} \cdot n\text{CO}_2$  (kristallisiert)  $\rightarrow \text{CaO}$  (kristallisiert) +  $n\text{CO}_2$  ein. Natürlich wäre es auch denkbar, daß nicht nur zwei, sondern mehrere Zwischenverbindungen und dementsprechend auch mehrere Zwischenreaktionen auftreten. Für einen durch die obigen schematischen Gleichungen dargestellten Fall muß natürlich  $n < 1$  sein; das verhältnismäßig einfachste Verhalten würde vorliegen, wenn  $n = 0,5$  wäre. Eine Isotherme, die diesem Verhalten entsprechen würde, ist in Abb. 1 als Kurve B eingetragen. Im übrigen würde ein solches Verhalten dem Prinzip nach als die zwei- (bzw. mehr-) malige Aufeinanderfolge des in Schema A umschriebenen Vorganges in Erscheinung treten, wobei im komplikationsfreisten Fall die Zwischenverbindung  $\text{CaO} \cdot n\text{CO}_2$  mit eigenen charakteristischen Röntgeninterferenzen auftreten würde.

De Forcrand und auch Raoult<sup>21)</sup> haben, da sie das Schema A für das Verhalten des  $\text{CaCO}_3$  nicht ausreichend fanden, die Existenz einer Verbindung  $\text{CaO} \cdot 0,5\text{CO}_2$  angenommen.

C: Die im Bodenkörper auftretenden Phasen vermögen mehr oder minder weitgehend miteinander feste Lösungen zu bilden. Für dieses Verhalten wäre das zuständige Reaktionschema gegeben durch  $\text{CaCO}_3$  (kristallisiert)  $\rightarrow \text{CaO} \cdot x\text{CO}_2$  (kristallisiert) +  $(1-x)\text{CO}_2$  (Gas). Liegt unbegrenztes gegenseitiges Lösungsvermögen vor (= „unbegrenzte Mischbarkeit“), so kann  $x$  kontinuierlich sämtliche zwischen 0 und 1 liegenden Werte annehmen. Liegt begrenztes Lösungsvermögen vor, so besagt dies, daß die Grenzwerte für  $x$  näher zusammenliegen; ein Bodenkörper, dessen Gesamtzusammensetzung innerhalb der beiden Grenzwerte des  $x$  fällt, kann hier nur in Form von zwei festen Phasen stabil vorliegen. In Abb. 1 entspricht Kurve C<sub>1</sub> einer Isotherme, wenn unbegrenztes Lösungsvermögen, C<sub>2</sub> einer Isotherme, wenn begrenztes Lösungsvermögen vorliegt. Da sich die Größe des Lösungsvermögens mit der Temperatur ändert, so werden auch die beiden Grenzwerte (in der Kurve C<sub>2</sub>, als Begrenzungspunkte der Horizontalen mit g und g' bezeichnet) bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Werte auf der Abszissenachse kennzeichnen. Darin ist auch ein Unterschied gegenüber einem Verhalten nach Schema B gegeben, wo der Vertikalabfall der Treppenkurve auch bei verschiedenen Temperaturen stets die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung bezeichneten wird. Unserer Kenntnis nach sind für feste Lösungen bis jetzt nur Fälle bekannt, bei denen mit steigender Temperatur das Lösungsvermögen an Umfang zunimmt. Die Verringerung des Lösungsvermögens bei sinkender Temperatur führt zu einer als „Entmischung“ bezeichneten Teilung in zwei Phasen.

In den in Abb. 1 gezeichneten Diagrammen ist das Auftreten einer Horizontalen stets das Kriterium für das Vorliegen zweier Phasen. Umgekehrt muß sich das Vorhandensein zweier Phasen durch eine Horizontale im Zustandsdiagramm ausdrücken. An das rechte Ende einer Horizontalen muß sich stets ein Vertikalabfall anschließen, gleichgültig, ob das hier noch vorhandene einphasige Abbauprodukt eine stöchiometrische Verbindung oder eine gesättigte Lösung darstellt. Die Angaben über einen horizontalen Verlauf gelten ganz genau. Anders verhält es sich mit den Angaben über

die Vertikalen. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Angaben ist es, daß die eine durch Abbau erhaltene Phase innerhalb des Druckintervalls, in welchem sie allein als einzige Phase beständig ist, ihre Zusammensetzung nicht ändert. Da aber in diesem Sinne eine absolut exakte singuläre Zusammensetzung nicht existiert, indem eine von der Größe des Druckes abhängige Löslichkeit der Gasphase in dem Bodenkörper immer vorhanden sein muß (bei stöchiometrisch konstituierten festen Phasen ist dies formal gleichbedeutend mit einer nicht strengen Gültigkeit des Gesetzes von den konstanten Proportionen), so wird diese Tatsache als eine mehr oder minder deutlich beobachtbare, in manchen Fällen aber dominierende Abweichung von einem exakten Vertikalverlauf in Erscheinung treten. Die in diesen Absatz aufgenommenen Darlegungen setzen voraus, daß Vorgänge, wie sie in den Abschnitten D und E (vgl. weiter unten) beschrieben sind, nicht mit hereinspielen.

Ist der Dampfdruck einer bestimmten festen Lösung  $\text{CaO} \cdot a\text{CO}_2$  bei der absoluten Temperatur  $T$  gleich  $\pi_1$  und der (fiktive) Druck der  $\text{CaCO}_3$  bei der Zersetzung in  $\text{CaO} + \text{CO}_2$  unter den gleichen Bedingungen gleich  $\pi_2$ , so ist für die Auflösungsreaktion  $\text{CaO} + a\text{CO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot a\text{CO}_2$  die Affinität gleich

$$A = \frac{1,985 \cdot T}{a} \ln \frac{\pi_2}{\pi_1} [\text{cal}],$$

bezogen auf 1 Mol  $\text{CO}_2$ , von einem solchen Druck, der dem jeweiligen Sättigungsdruck gleich ist. Da auch die latenten Wärmen der durch die Druckgrößen  $\pi_1$  und  $\pi_2$  charakterisierten Reaktionen nach dem Nernstschen Wärmesatz (bei Vorliegen von Druckmessung bei zwei oder mehreren Temperaturen allenfalls auch nach der Van 't Hoff'schen Reaktionsisochore) berechenbar sind, so ist ihre Differenz  $Q_2 - Q_1 = Q$  = der latenten Wärme des Auflösungsvorganges innerhalb der festen Phasen. Durch A und Q ist dann auch die gesamte Energietönung des Prozesses = U gegeben.

Erfahrungsgemäß sind die Geschwindigkeiten der Druckeinstellungen sehr verschieden, wenn sich der Druck über einer einzigen Phase, als wenn er sich über zwei Phasen einstellt.

Für die obigen statischen Überlegungen ist es gleichgültig, ob man annimmt, daß die festen Lösungen aufzufassen sind als Lösungen zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  oder zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{CaCO}_3$ . Aber auch die röntgenspektroskopischen Untersuchungen werden durch generellere und vollständigere Angaben — indem sie direkt über die gittermäßige Struktur der festen Lösung Auskunft geben können — diese Fragestellung gegenstandslos machen. Diese Frage bleibt lediglich für solche Beobachtungen und Schlußfolgerungen bestehen, die sich mit der zeitlichen Aufeinanderfolge der zur Bildung der festen Lösung führenden Vorgänge befassen.

In dieser Beziehung muß das folgende, in letzter Zeit häufig beobachtete Verhalten hier besonders berücksichtigt werden: Die bei der thermischen Dissoziation gasförmig entweichende Komponente hinterläßt die feste Phase in Kristallen mit der gleichen gittermäßigen Anordnung, die auch schon vor der Dissoziation vorhanden war. Die nicht flüchtige Komponente bildet auf diese Weise ein Gittergerüst, über das sich die in der festen Phase noch verbliebenen Anteile der flüchtigen Komponente gleichmäßig verteilen. Eine solche Anordnung kann stabil sein. Sinkt der Gehalt der in dem Gittergerüst enthaltenen abdissoziierbaren Komponente unter einen bestimmten Wert, so kann diese Anordnung instabil werden, aber als solche immer

<sup>21)</sup> Vgl. Fußnoten 16 und 17 des Abschnittes 1.

noch lange Zeit fortbestehen. Es sind sogar Fälle bekannt, wo bei praktisch vollständiger Entfernung der abdissoziierbaren Komponente noch das Gittergerüst der ursprünglichen Verbindung vorliegt, trotzdem der zurückbleibenden festen Phase im stabilen Zustand eine ganz andere Gitteranordnung zukommt. Ein solches Verhalten darf nicht mit einer Pseudomorphose identifiziert werden, die lediglich Übereinstimmung in der äußeren Form mit dem Stoffe zeigt, aus dem sie entstanden ist, im übrigen aber ihre eigene individuelle feinbauliche Struktur hat und somit chemisch und thermodynamisch auch mit diesem Charakter in Erscheinung tritt. Im Gegensatz zur Pseudomorphose wollen wir das Vorkommen instabiler Kristalle, deren Feinbaubestandteile (abgesehen von etwaigen Abweichungen in den Atomabständen) die gleiche Anordnung haben, wie sie sie in dem Kristall hatten, aus dem sie durch chemische Veränderungen entstanden sind, als Pseudostrukturen bezeichnen.

Wenn die zu Beginn des vorigen Absatzes gekennzeichnete gleichmäßige Verteilung der gasförmig abdissoziierbaren Komponente nicht über ein geordnetes Gittergerüst der nicht flüchtigen Komponente erfolgt, sondern wenn die letztere einen regellos ungeordneten Haufen von Molekülen oder Moleküllaggregaten darstellt, so liegt der als ein Kolloid bzw. als flüssige Lösung bezeichnete Zustand vor.

Unseres Wissens hat lediglich Zawrieff<sup>1)</sup> mit einem kurzen Satz die Möglichkeit ausgesprochen, daß bei der thermischen Dissoziation des Calciumcarbonates feste Lösungen auftreten könnten. Für sonstige Systeme (nicht aber für die Carbonate) befinden sich in den Arbeiten etwa der letzten 15 Jahre von W. Biltz, A. Simon, G. F. Hüttig bzw. deren Mitarbeitern u. a. für die unter A, B und C angegebenen Schemata zahlreiche, gut untersuchte Belegbeispiele.

D: Wesentlich neuartige Merkmale werden beobachtet, wenn die festen Stoffe nicht nur in den stabilen kristallisierten Formen (wie dies für die vorigen Verhaltungsschemata A, B und C stets Voraussetzung war), sondern wenn sie auch im amorphen Zustande auftreten.

Wenn sich auch ein amorpher Zustand häufig sehr lange und unter den verschiedenartigsten Umständen erhalten kann, so ist er doch auf alle Fälle gegenüber dem stabilen Kristall ein instabiler Zustand, in welch letzteren er durch eine kontinuierliche Reihe von Zwischenbildungen übergeht. Es ist auch denkbar, daß diese Reihe von Zwischenbildungen unter verschiedenen Umständen verschieden geartet ist. Demnach ist auch die Bezeichnung „amorph“ aus mehrfachen Gründen keine eindeutige Charakteristik des Zustandes. Wir werden den gedachten Zustand mit einem Maximum an Dispersität und einem Minimum an Ordnung der Moleküle als „ideal amorph“ bezeichnen, während die kurze Bezeichnung „amorph“ allgemein zur Charakterisierung eines zwischen „ideal amorph“ und „kristallisiert“ liegenden Zustandes benutzt werden soll. Der Gehalt des „amorphen“ Stoffes an freier Energie wird demnach stets kleiner sein als der des „ideal amorphen“ Stoffes und größer als der des stabil „kristallisierten“ Stoffes. Gemäß der obigen Definition glauben wir den „ideal amorphen“ Stoff identifizieren zu können mit dem Zustand, den der Stoff als eine auf die Beobachtungstemperaturen unterkühlte flüssige Schmelze haben würde<sup>2)</sup>. Damit würde diese Bezeichnung einen ganz

<sup>1)</sup> Dies setzt allerdings voraus, daß der betrachtete amorphe Stoff sich vom kristallisierten nicht auch durch Merkmale unterscheidet, die bereits dem Dampfzustand zukommen. Dies dürfte aber kaum jemals in Betracht zu ziehen sein.

bestimmten eindeutig definierten Zustand kennzeichnen. Ist die Dampfdruckkurve des betreffenden Stoffes im flüssigen Zustand bekannt (Dampfdruck/Temperatur-Kurve), so sind auch durch eine recht genau durchführbare Extrapolation dieser Kurve über den Schmelzpunkt hinaus in das Gebiet der tieferen Temperaturen auch die Daten für die freie und gebundene Energie des Verdampfungsvorganges bei irgendeiner unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur gegeben. Ist auch die Sublimationskurve des betreffenden festen, kristallisierten Stoffes bekannt, so sind damit auch ohne weiteres die analogen Daten für den Sublimationsvorgang gegeben. Die Differenz der freien (bzw. gebundenen) Energien dieser beiden Vorgänge bei der gleichen Temperatur geben die freie (bzw. gebundene) Energie des Vorganges: Stoff („ideal amorph“) → Stoff (stabil „kristallisiert“) bei dieser Temperatur. Selbst wenn aber die dieser Berechnung zugrunde liegenden Kurven nicht bekannt sind (wie dies z. B. bei den Stoffen CaCO<sub>3</sub> oder CaO der Fall ist), so kann man unter der sicher recht weitgehend zutreffenden Annahme, daß sich die latente Schmelzwärme mit der Temperatur nur sehr wenig ändert, sagen, daß die latente Wärme des Überganges Stoff („amorph“) → Stoff (stabil „kristallisiert“) kleiner oder höchstens gleich der Schmelzwärme des kristallisierten Stoffes bei seinem Schmelzpunkt sein kann.

Jedenfalls muß man damit rechnen, daß, sobald die innerhalb eines Systems auftretenden amorphen Zustände gegenüber dem zugehörigen kristallisierten Zustande einen nachweisbar höheren Betrag an freier Energie besitzen, auch die chemischen, thermochemischen und thermodynamischen Eigenschaften und Größen — unter denen uns hier wieder besonders der Gleichgewichtsdruck interessiert — gegenüber dem gleichen, aber durchweg in stabilen Kristallen auftretenden Systeme entsprechende Abweichungen erfahren.

Bei Reaktionstypen, wie sie die thermische Dissoziation des Calciumcarbonates darstellt, sind folgende vier typische Grenzfälle zu unterscheiden:

1. CaCO<sub>3</sub> (amorph) → CaO (kristallisiert) + CO<sub>2</sub>  
(Gas vom Druck p<sub>1</sub>) + A<sub>1</sub>
2. CaCO<sub>3</sub> (amorph) → CaO (amorph) + CO<sub>2</sub>  
(Gas vom Druck p<sub>2</sub>) + A<sub>2</sub>
3. CaCO<sub>3</sub> (kristallisiert) → CaO (kristallisiert) + CO<sub>2</sub>  
(Gas vom Druck p<sub>3</sub>) + A<sub>3</sub>
4. CaCO<sub>3</sub> (kristallisiert) → CaO (amorph) + CO<sub>2</sub>  
(Gas vom Druck p<sub>4</sub>) + A<sub>4</sub>

Denkt man sich alle diese Reaktionen bei der gleichen Temperatur T ausgeführt, so werden die maximalen Arbeitsfähigkeiten A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> und A<sub>4</sub> untereinander verschieden groß sein müssen, und es werden dementsprechend auch die Gleichgewichtsdrücke p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, p<sub>3</sub> und p<sub>4</sub> untereinander verschieden sein.

Wollen wir ferner die maximalen Arbeitsfähigkeiten bei dem Übergang aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand mit A' bzw. A'' bezeichnen, nämlich

5. CaCO<sub>3</sub> (amorph) → CaCO<sub>3</sub> (kristallisiert) + A' und
6. CaO (amorph) → CaO (kristallisiert) + A'',

so ergibt sich durch Übertragung einer häufig herangezogenen thermodynamischen Überlegung<sup>2)</sup> auf den vorliegenden Fall

$$A' = RT \ln \frac{p_1}{p_3} = RT \ln \frac{p_2}{p_4} \text{ und}$$

$$A'' = RT \ln \frac{p_4}{p_3} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

oder übereinstimmend aus beiden Gleichungen

$$p_1 p_4 = p_3 p_2$$

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 2. Aufl., S. 164 ff., Leipzig 1924.

Im Hinblick auf den Umstand, daß A' und A'' notwendigerweise positive Werte darstellen müssen, muß  $A_1 > A_2 > A_4$ , und  $A_1 > A_3 > A_4$  sein, und dementsprechend muß auch  $p_1 > p_2 > p_4$ , und  $p_1 > p_3 > p_4$  sein. Was die vergleichsweise Größe von  $A_2$  und  $A_3$  anbelangt, so regelt sie sich so, daß, wenn A' > A'' ist, so ist  $A_3 < A_2$ , und dementsprechend  $p_3 < p_2$ . Andernfalls ist es umgekehrt. Da für die Temperatur des Schmelzpunktes des CaCO<sub>3</sub> A' = 0, für die Temperatur des Schmelzpunktes des CaO A'' = 0 ist, so wird man annehmen müssen, daß sowohl die Einzelbeträge als auch die Differenz dieser Werte und somit auch die Unterschiede zwischen  $p_3$  und  $p_2$  um so größer werden, je weiter die Beobachtungstemperatur von den Schmelzpunkten entfernt liegt. Ähnliche Überlegungen lassen sich für die gebundenen Wärmen (Q) durchführen, die ja aus den Druckwerten (p) mit Hilfe des Nernstischen Wärmesatzes berechenbar sind. Entsprechend früheren Ausführungen setzen wir die latente Kristallisationswärme (Q' bzw. Q'') für die obigen Reaktionen 5 bzw. 6) im Maximum (d. h. bei der Kristallisation „ideal amorpher“ Stoffe) gleich der latenten Schmelzwärme des kristallisierten Stoffes.

Allen bisher hier unter D. angestellten thermodynamischen Überlegungen war der Gesichtspunkt gemeinsam, daß als feste Phasen nicht nur die stabilen kristallisierten Formen auftreten müssen, sondern daß auch instabile (wenn auch manchmal sehr beständige), im Vergleich zum stabilen Gebilde an freier Energie reichere Formen auftreten können. Dementsprechend werden diese thermodynamischen Überlegungsschemata nicht nur ihre Gültigkeit haben, wenn diese instabilen, energiereicheren Formen die amorphen Zustände sind. Sinngemäß müssen solche Gleichungen auch anwendbar sein, wenn als energiereichere Formen irgendwelche instabile, kristallisierte Modifikation (z. B. bei dem CaCO<sub>3</sub>, der Aragonit) auftritt oder auch wenn die stabile Modifikation sich unter einem mechanischen Zwangszustand (Zug, Verdrillung, Pressung) entweder noch befindet oder aber die Auswirkungen inzwischen beseitigter Zwangszustände sich noch nicht wieder ausgeglichen haben. Auch die Wirkung von Fremdstandteilen (Verunreinigungen), die in das Kristallgitter eingebaut sind, kann manchmal — insofern nicht die Merkmale einer Lösung vorliegen — energetisch einer mechanischen Dehnung gleichgesetzt werden, und es ist daher auch dieser Fall hier zu nennen.

Umgekehrt muß darauf hingewiesen werden, daß die obigen Schemata nur dann für anorphe Stoffe anwendbar sind, wenn die verschiedenen im Bodenkörper amorph auftretenden Stoffe ungemischt als getrennte Phasen vorhanden sind. Tritt hingegen eine feiner disperse Mischung ein, so wird ein Verhaltungsschema, wie es unter C. angegeben ist, im wesentlichen zuständig.

Die praktisch wichtigsten Merkmale eines sich diesem Schema fügenden Verhaltens in bezug auf Druckeinstellung und Einstellungsgeschwindigkeit wären hier die folgenden: Auch wenn die Stoffe als anorphe Zwischenbildungen auftreten, so müssen sie schließlich in stabil kristallisierende Formen übergehen und als endgültiger Gleichgewichtsdruck muß sich  $p_s$  einstellen. Prüft man den Dissoziationsdruck einer kristallisierten Phase (wie dies bei fast allen unseren Versuchsreihen der Fall war), so kann doch wohl nur das Abbauprodukt anorph auftreten. Der hier zuständige Druck  $p_s$  ist also kleiner als der Gleichgewichtsdruck  $p_s$ . Gelingt es — etwa durch ganz ungewöhnlich lange Versuchsdauern — das Abbauprodukt zum Kristallisieren in nicht zu fein dispergiertem Zustand zu bringen, so wird sich dementsprechend langsam  $p_s$  auf  $p_s$  erhöhen. Der niedrigere Druck  $p_s$  kann wohl niemals reversibel sein, weil durch Wiederaufnahme von CO<sub>2</sub> durch das amorphe Abbauprodukt wohl nicht innerhalb verfolgbarer Zeit kristallisiertes CaCO<sub>3</sub> entstehen kann. Es kann sich wohl nur ein Druck  $p_s$  einstellen, der größer ist als  $p_s$  und im allgemeinen von  $p_s$  etwas verschieden ist. Der höchste in Betracht kommende Einstellungsdruck  $p_s$  dürfte nur so zu erreichen sein, daß man auf kristallisiertes CaO CO<sub>2</sub> einwirken läßt.

Bei der röntgenspektroskopischen Diagnose werden die „ideal amorphen“ Stoffe (vgl. oben) und solche Stoffe, die sich von diesem Zustand nicht sehr entfernen, überhaupt nicht mit Interferenzstreifen vertreten sein. Die „amorphen“ Stoffe werden, je nachdem, ob sie von dem kristallisierten Zustand mehr oder minder weit entfernt sind, die Interferenzen des kristallisierten Zustandes verschwommen oder schärfer geben.

V. Weimarn sowie Hagiwara<sup>24)</sup> haben Versuche veröffentlicht, die den durchaus entscheidenden Einfluß des Dispersitätsgrades auf das Zustandsdiagramm darstellen sollen. — Bisher haben sich überall dort, wo Zustandsdiagramme gleichzeitig mit Röntgenaufnahmen ausgeführt wurden, diese Ergebnisse auf das glücklichste ergänzt. Aus den Untersuchungen von F. Krauß (Braunschweig) und Heidelberg<sup>25)</sup> über die Bindung des Wassers in Alaunen scheint hervorzugehen, daß die heutige Technik der Röntgenaufnahmen auf eine beginnende Kristallisation weniger empfindlich anspricht als die Zustandsdiagramme.

E: Unter den Vorgängen, die zur Einstellung auf das Gleichgewicht führen, kann es solche geben, die derartig langsam verlaufen, daß auf diesem Wege das endgültige Gleichgewicht praktisch allenfalls überhaupt nicht erreicht werden kann. Hierbei ist es aber nicht ausgeschlossen, daß der praktisch erreichbare, nicht endgültige Gleichgewichtszustand sich gegenüber den Ausgangsprodukten reversibel leiten läßt und sich somit die auf den drei Hauptsätzen der Thermodynamik fußenden Beziehungen anwenden lassen.

Solche langsam verlaufende Vorgänge, die einen scheinbaren Endpunkt der Reaktion bedingen, sind vor allem die folgenden:

a) Der Übergang aus dem amorphen Zustand in den kristallisierten Zustand, wie in Abschnitt D besprochen wurde.

b) Die Bildung einer homogenen Phase (festen Lösung) aus zwei festen Phasen. (Vgl. Abschnitt C.)

c) Die Entmischung einer homogenen Phase in zwei feste Phasen. (Vgl. Abschnitt C.)

d) Bei größeren Kristallen die Diffusion des abdiffizierenden Gases aus dem Inneren des Kristalles gegen die Oberfläche. Dieser Diffusionsdruck kann zu einem Zerspringen des Kristalles führen.

e) Bei der Resorption von Gasen die Ausbildung von oberflächlichen Schutzschichten, die einen noch nicht in Reaktion getretenen Kern mechanisch umhüllen. Das ist auch vielfach die Ursache der Erscheinung, daß die Einstellung eines Druckes „von oben“ (d. h. durch Aufnahme des Gases) in der Regel langsamer verläuft, als die Einstellung „von unten“ und ein gegenteiliges Verhalten auf Anomalien schließen läßt.

f) In der letzten Zeit hat sich die Kenntnis der Fälle vermehrt, wo der Beginn der thermischen Dissoziation eines Kristalles ausbleibt, wenn der Kristall nicht in größerem Maße aus seinem Existenzgebiet herausgerückt wird.

<sup>24)</sup> Vgl. z. B. Kolloid-Ztschr. 38, 129.

<sup>25)</sup> Privatmitteilung.

g) Umgekehrt ist namentlich bei den Oxyden — aber auch bei anderen Stoffklassen — beobachtet worden, daß die stabilen Kristallformen mit meßbarer Geschwindigkeit nicht wieder Gase resorbieren oder sonst reagieren, auch wenn die äußeren Umstände so liegen, daß das Reaktionsprodukt das stabile System sein würde. Korund und Wasser oder „totgebrannter“ Kalk und Wasser sind Beispiele hierfür.

Andererseits werden Umstände vorhanden sein können, die beschleunigend auf die Einstellung wirken. Außer den im Abschnitt D genannten Einflüssen, die auch direkt auf die Lage des Gleichgewichtes verändernd wirken, gibt es sicher bestimmte Arten der Verunreinigungen und der Verteilung, die rein katalytisch wirken. Auch auf die katalytischen Fähigkeiten der entstehenden Abbauprodukte wird man ein Augenmerk richten müssen. —

Zusammenfassend muß man zu diesem Abschnitt sagen, daß eine große Vielheit und Mannigfaltigkeit von Vorgängen einer thermischen Dissoziation zugrunde liegen können. Eine sehr kritische, unvoreingenommene Sichtung und Wägung eines umfassenden, planmäßig gewonnenen experimentellen Materials ist in jedem einzelnen Fall notwendig, um die daselbst zutreffenden Bilder und Gesetzmäßigkeiten festlegen zu können.

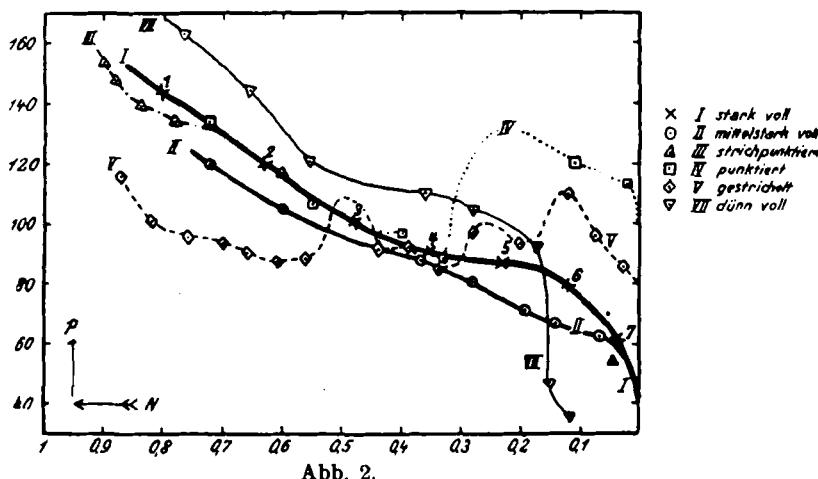


Abb. 2.

### 3. Die Ausgangspräparate und die experimentellen Anordnungen.

Sämtliche im nachfolgenden als „Calcit“ angegebenen Ausgangspräparate waren Bestandteile ein und desselben Kristalles aus isländischem Doppelspat. Die Angabe „fein gepulvert“ bezieht sich stets auf das gleiche durch Zerkleinern und Sieben hergestellte Pulver, dessen mikroskopische Untersuchung ergab, daß der Durchmesser von etwa 70 bis 80% aller Teilchen die Größenordnung von  $1\mu$  und der Durchmesser der übrigen Teilchen die Größenordnung von  $10\mu$  hat. Zwecks Entfernung einer etwaigen Wasserschicht an der Oberfläche wurde dieses Präparat vor Aufführung des eigentlichen Versuches zwei bis drei Stunden im Vakuum auf etwa  $300^\circ$  erhitzt.

Diese Präparate wurden in ein einseitig geschlossenes Rohr aus Quarzglas (Durchmesser = 3 cm, Höhe = 30 cm) eingewogen. Das offene Ende dieses Quarzrohres war zu einem Konus ausgestaltet, der vermöge eines an den übrigen Apparaten befindlichen gläsernen Mantelschliffes an diese in vertikaler Aufstellung vakuumdicht angeschlossen werden konnte<sup>20)</sup>.

Bei Temperaturen von  $800^\circ$  sind unsere nachfolgenden Temperaturangaben auf  $\pm 2^\circ$  genau. Der von uns verwendete

<sup>20)</sup> Bezuglich des Prinzips der Anordnung vgl. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 114, 162 [1920]; bezüglich der Einzelheiten der Anordnung, der Eichungen, der Korrekturenrechnungen u. a. muß auf M. Lewinters Dissertation I. c. verwiesen werden.

Ofen mußte die Sicherheit bieten, daß eine ununterbrochene Erhitzung auf mindestens  $800^\circ$  auch selbst ohne einmalige Unterbrechung auf die Dauer von Monaten erfolgen konnte. Es konnte innerhalb unserer Meßgenauigkeit ein Durchdiffundieren von Luft in das Quarzgefäß hierbei nicht festgestellt werden. Das Aussehen und das Gewicht des Quarzgefäßes blieben auch nach mehrmonatlicher Benutzung völlig unverändert.

Die Druckeinstellung wurde dann als endgültig angesehen, wenn eine Erniedrigung der Temperatur der Substanz um 2 bis  $3^\circ$  eine entsprechende Resorption von CO<sub>2</sub> durch den Bodenkörper bewirkte. In diesem Sinne sind sämtliche von uns angegebenen endgültigen Druckeinstellungen — insoweit ein gegenteiliges Verhalten nicht besprochen ist — als reversibel anzusehen.

Bei den nachfolgenden Mitteilungen der Versuchsergebnisse ist unter „Volumen der Gasphase“ lediglich das Apparavolumen (bei der Manometerstellung für den Druck gleich Null), ohne Hinzurechnung des relativ kleinen „Reaktionsraumes“ zu verstehen. (Bez. der übrigen Bezeichnungen vgl. Fußnote 19.)

### 4. Die Versuchsergebnisse.

Versuchsreihe I. Ausgangspräparat: Calcit, fein gepulvert. — Einwage: 1,9000 g. — Volumen der Gasphase: 488 ccm.

Dieser Versuch wurde so geleitet, daß die Substanz insgesamt 18 Tage ununterbrochen auf der Temperatur von  $800^\circ$

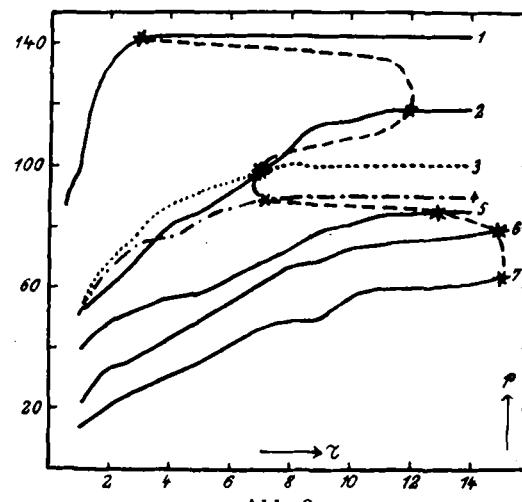


Abb. 3.

verblieb. Es sollten auf diese Weise alle Veränderungen, die ein Abkühlen und nochmaliges Erhitzen der Substanz allenfalls mit sich bringen könnten, peinlichst vermieden werden.

Die gemessene Abhängigkeit der p/N-Werte ist in Abb. 2 als Kurve I graphisch dargestellt. Abnehmende N-Werte bedingen auch ein stetiges Abnehmen der p-Werte. Etwa bei  $N = 0,25$  bzw.  $p = 87$  mm tritt ein vorübergehendes Einbiegen in die Horizontale ein.

In der Abb. 3 ist für jeden (mit der übereinstimmenden arabischen Ziffer bezeichneten) Einzelversuch auf der Abszisse die Zeit  $\tau$  (in Stunden) und auf der Ordinate der in den einzelnen Zeitpunkten abgelesene Druck  $p$  (in Millimeter) aufgetragen. Die Zeitpunkte, in denen bei den einzelnen Versuchen der konstant bleibende Druckwert eben erreicht wurde, sind untereinander gestrichelt verbunden. Die rascheste Einstellung weist der erste Versuch auf, wie dies auch in einem komplikationsfreien Fall zu erwarten ist. Sehr auffällend ist jedoch das Maximum der Einstellungs geschwindigkeit, das bei den Versuchen mit einem zwischen 0,25 und 0,5 liegenden N-Wert auftritt, was einem zwischen 87 mm und 102 mm liegenden Druck entspricht. Charakteristisch für die Zeit/Druck-Kurven sind die vielen kleineren, regellosen Abweichungen von einem glatten Verlauf der Einstellung.

**Versuchsreihe II.** Ausgangspräparat: Calcit, fein gepulvert. — Einwage: 0,2440 g. — Volumen der Gasphase: 54,7 ccm.

Diese Versuchsreihe wurde genau so wie die vorangehende geleitet. Die Substanz wurde während 7 Tagen ununterbrochen auf 800° gehalten. Die Ergebnisse der Einzelversuche dieser Versuchsreihe sind in Abb. 2 aufgenommen.

Trotzdem Präparat, Versuchstemperatur und sonstige Umstände genau die gleichen wie bei der Versuchsreihe I sind, hat die Isotherme hier durchwegs merklich niedere Druckwerte.

Der Vergleich dieser beiden ersten Versuchsreihen ist ein deutlicher Hinweis, daß der praktisch erreichbare Endzustand auch von der Größe der Einwage bzw. von dem Volumen der Gasphase und allenfalls auch anderen, zunächst unerwarteten Einflüssen abhängig sein muß.

**Versuchsreihe III.** Ausgangspräparat: Calcit, fein gepulvert. — Volumen der Gasphase 54,7 ccm.

Diese Versuchsreihe wurde so geleitet, daß zu jeder Druckeinstellung eine gesonderte Einwage verwendet wurde. Dadurch, daß jeder dieser Einzelversuche bei stets dem gleichen Volumen der Gasphase, jedoch bei verschiedenen großen Einwagen durchgeführt wurde, war die gesamte Zusammensetzung des Bodenkörpers nach Einstellung auf den Gleichgewichtsdruck untereinander verschieden.

Die Ergebnisse sind als Kurve III in Abb. 2 aufgenommen.

Diese Kurve III zeigt weitgehende Übereinstimmung mit der früheren Kurve I, immerhin wird man nicht übersehen dürfen, daß namentlich bei den ersten drei Punkten der Kurve III Abweichungen vorhanden sind, die erheblich größer sind als der experimentelle Fehler.

**Versuchsreihe IV.** Ausgangspräparat: Ein einziges ganzes Stück Calcit im Gewichte von 0,2805 g und von präzischer Form mit den Kanteulängen etwa 16,5 und 3 mm. — Volumen der Gasphase: 39,3 ccm.

Diese Versuchsreihe wurde genau so wie I und II geleitet. Sie dauerte insgesamt 17 Tage, während welcher Zeit die Substanz ununterbrochen auf 800° gehalten wurde. Beim ersten Anheizen zersplittert der Kristall in immerhin noch recht große Teile. Es wurde hier so begonnen, daß der Kristall rasch auf 900° erhitzt, dann die Temperatur auf 800° gesenkt und alle Einstellungen bei dieser Temperatur vorgenommen wurden. Als die Substanz etwa bis zur Hälfte abgebaut war, wurde sie während etwa 12 Stunden auf Zimmertemperatur gebracht, wobei das gesamte Kohlendioxyd vollständig vom Bodenkörper wieder aufgenommen wurde. Eine solche vollständige Absorption konnte bisher in anderen Fällen (vgl. die späteren Versuchsreihen) nicht beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Einzelversuche sind in Abb. 2 als Kurve IV aufgenommen.

**Versuchsreihe V.** Ausgangspräparat: Zwei Stückchen Calcit von zusammen 0,3927 g. Das eine Teilchen hatte etwa die Dimensionen (13 × 4 × 2) cmm, das andere etwa (8 × 2,5 × 2) cmm. — Volumen der Gasphase 39,3 ccm.

Diese Versuchsreihe wurde genau so wie I und II geleitet. Um ein Zersplittern der Kristalle möglichst zu vermeiden, wurde sehr langsam angeheizt, etwa 5° Temperaturanstieg in 10 Minuten. Wenn man nach eingestelltem Gleichgewicht die Temperatur um etwa 10 bis 20° fallen ließ, so trat sofort Resorption des Kohlendioxys durch den Bodenkörper ein. Diese rasche Reversibilität ist bei den pulverförmigen Präparaten nicht beobachtet worden. Das Endprodukt, dem nahezu das gesamte Kohlendioxyd entzogen war, bestand aus einzelnen kleineren, gut unterscheidbaren Kristallchen, die fast durchwegs matt und brüchig waren. Nur noch einige wenige Kristallchen zeigten den Glanz der ursprünglichen Substanz. Die Analyse eines solchen glänzenden Kristallchens, die wegen der kleinen Einwage (0,085 g) notwendigerweise nicht sehr genau sein kann, ergab die Zusammensetzung etwa entsprechend  $\text{CaO} \cdot 0,48 \text{CO}_2$ .

Die Ergebnisse der Einzelversuche sind in Abb. 2 als Kurve V aufgenommen.

Bei den Ergebnissen der Versuchsreihen IV und V unterstreichen wir folgende Eigentümlichkeiten: Der iso-

therme Abbau größerer Kristallaggregate liefert völlig unreproduzierbare Werte. Das ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß die vielen weit von der Oberfläche entfernt liegenden Moleküle ihr Kohlendioxyd nur auf dem Wege eines relativ sehr langsam Diffusionsvorganges in die Gasphase abgeben können. (Vgl. Abschnitt 2 E d.) Dies kann zu einem völlig unreproduzierbaren Zerspringen der Kristalle führen. — Bei fortschreitendem Abbau erfolgt stets dann ein neues Ansteigen des Druckes, wenn sich der vorangehende Ast auf etwa 90 mm gesenkt hat. (Bez. der Erklärung vgl. hierzu Versuchsreihe XIII und außerdem Abschnitt 5.) — Es gibt Kristalle, die immer noch unverändert den äußeren Habitus des Calcits haben, trotzdem ihr  $\text{CO}_2$ -Gehalt bis etwa auf die Hälfte desjenigen des Calcits gesunken ist. — Bei Präparaten, die das Auftreten solcher  $\text{CO}_2$ -ärmer Kristalle begünstigen, erfolgt die Resorption von  $\text{CO}_2$ , am raschesten und vollständigsten.

**Versuchsreihe VI.** Das Ausgangspräparat wurde nach einem Patent von A. C. Bathelle<sup>27)</sup> hergestellt, das zu „amorphem“ Calciumcarbonat führen soll. Unter dem Mikroskop sind — im Gegensatz zu den früheren Präparaten — in der Tat keine kristallisierten Aggregate feststellbar, jedoch geben die Debyeogramme sehr scharfe Linien des Calcits. Diese präparative Arbeitsvorschrift führt also nicht, wie bisher angegeben ist, zu „amorphen“ Aggregaten, wohl aber zu einem relativ sehr fein dispersen, kristallisierten Calcit. — Einwage 0,382 g. — Volumen der Gasphase 79,4 ccm.

Dieses frisch hergestellte Präparat gab bei 800° einen konstanten Druck von 96 mm. Infolge der  $\text{CO}_2$ -Abgabe entsprach die Zusammensetzung des zurückgebliebenen Bodenkörpers einer Formel  $\text{CaO} \cdot 0,288 \text{CO}_2$ . Die Einstellung auf diesen konstanten Druck beanspruchte 4 Stunden.

Der gemessene Druck von 96 mm liegt höher als die bei den bisher besprochenen Versuchsreihen gemessenen Drucke bei der gleichen Zusammensetzung des Bodenkörpers. Es liegt hier ein Präparat vor, das feiner dispers ist, als die bisher besprochenen Präparate, was nach Abschnitt 2 D auch höhere Drucke bedingt. Außerdem dürften die Bedingungen hier so liegen, daß die Anteile  $a_n$  (vgl. Abschnitt 5) relativ recht groß sind, im Gegensatz zu den bei den Versuchsreihen IV und V verwendeten Präparaten, wo diese Anteile relativ sehr klein sein dürften.

**Versuchsreihe VII.** Ausgangspräparat war hier gepulverter natürlicher Aragonit. — Einwage 0,5285 g. — Volumen der Gasphase 83,1 ccm. — Diese Versuchsreihe wurde gleich der Versuchsreihe I geleitet. (Isotherme bei 800°.) Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 2 als Kurve VII aufgenommen.

Nach den übereinstimmenden Angaben der Literatur und im Einklang mit unseren Beobachtungen muß sich der Aragonit bei der Erwärmung auf die obige Versuchstemperatur vollständig in Calcit umgewandelt haben. Eine röntgenspektroskopische Untersuchung eines solchen Umwandlungsproduktes ist von unserer Seite nicht durchgeführt worden. Immerhin erscheint es unzweifelhaft, daß der sich so bildende Calcit nur als ein relativ sehr fein disperses System entstehen kann, was (vgl. Versuchsreihe VI) zu relativ hochliegenden Druckwerten führen muß. In der Tat liegt in Abb. 2 diese Kurve größtenteils höher als alle übrigen Kurven.

**Versuchsreihe VIII.** Ausgangspräparat Calcit von der Korngröße 1 bis 10  $\mu$ . — Einwage 1,413 g. — Volumen der Gasphase 43 ccm. — Ausführung wie bei Versuchsreihe I, jedoch wurde hier dauernd die konstante Temperatur von 880° eingehalten. Die Versuchsergebnisse sind in der Abb. 4 aufgenommen.

Der höheren Temperatur dieser Isotherme entspricht durchwegs eine raschere Druckeinstellung.

<sup>27)</sup> Amer. Pat. 1 552 024 vom 21. 10. 1919. Vgl. Chem. Ztrbl. I, 203 [1926].

Versuchsreihe IX. Präparat und Ausführung wie bei der vorangehenden Versuchsreihe, jedoch unter Einhaltung einer konstanten Temperatur von  $725^\circ$ . — Einwage 0,587 g. — Volumen der Gasphase 72 ccm. — Die Versuchsergebnisse sind in der Abb. 4 aufgenommen.

Ein Vergleich der Isothermen bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4) zeigt, daß — welches Vergleichsmäß man auch immer wählen möge — die Isotherme bei  $880^\circ$  auch nicht in entferntester Näherung einen horizontalen Verlauf aufweist (vgl. Abschnitt 2A), sondern geradezu den Typus eines Verhaltens nach Abschnitt 2C<sub>1</sub> darstellt. Die Isotherme bei  $725^\circ$  nähert sich hingegen innerhalb weiter Gebiete einem horizontalen Verlauf. Die Isotherme bei  $800^\circ$  nimmt diesbezüglich eine Mittelstellung zwischen den Isothermen bei  $880^\circ$  und  $725^\circ$  ein. Da zwei feste Phasen um so mehr befähigt sind, miteinander homogene Phasen variabler Zusammensetzung („feste Lösungen“) zu bilden, je höher die Temperatur ist, so wird es verständlich, daß die Charakteristika, die dem Auftreten homogener Phasen

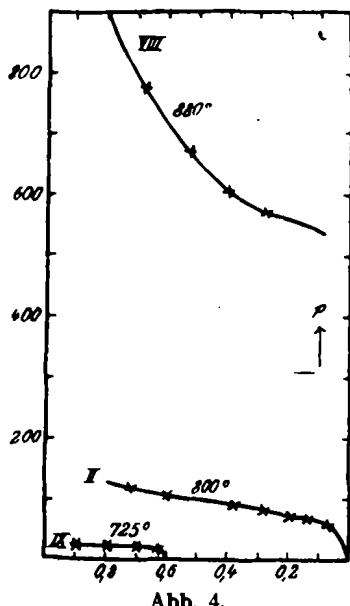


Abb. 4.

variabler Zusammensetzung eigen sind, mit steigender Temperatur immer dominierender werden. Damit ist auch (im Einklang mit zahlreichen Beobachtungen innerhalb anderer Versuchsreihen) als wesentlicher Bestandteil der Erklärung für das Abweichen des beobachteten Zustandsdiagrammes vom schematischen Typus A (Abschnitt 2) die Annahme der Bildung homogener Phasen variabler Zusammensetzung gegeben.

Daß solche Abweichungen von einem horizontalen Verlauf auch bedingt sein können durch Variationen im Grade der Dispersität und der Amorphie, ist in Abschnitt 2D dargelegt worden. Einflüsse dieser Art werden auch bei uns kenntlich, etwa wenn man zum Beispiel die Ergebnisse der Versuchsreihen II und VI miteinander vergleicht. Diese Einflüsse sind aber relativ gering und können für sich allein nicht die Ursache des beobachteten kontinuierlichen Sinkens des Druckes bei fallendem Kohlendioxydgehalt des festen Bodenkörpers sein. Da bei höheren Temperaturen die amorphen und fein dispersen Zustände rascher in die größer kristallinen Zustände übergehen müssen als bei niederen Temperaturen, so würde dies bei höheren Temperaturen die größte und bei niederen Temperaturen die geringste Annäherung an die Horizontale bewirken. Aber gerade das Gegenteil ist hier beobachtet worden.

Versuchsreihe X. Ausgangspräparat: Calcit, Korngröße 1 bis  $10 \mu\mu$ . Von dieser Substanz befanden sich 2,300 g

in einem evakuierten Raum von 320 ccm. Die Substanz wurde auf eine bestimmte Temperatur ( $= t$ ) erhitzt, wobei sich ein Druck ( $= p$ ) einstellte, dessen Konstanz jedesmal während mehrerer Stunden überprüft wurde. Hierauf wurde die Substanz in gleicher Weise auf höhere Temperaturlagen gebracht und die gleichen Beobachtungen angestellt. Die Anzahl Mole  $\text{CO}_2$ , die nach jeder Druckeinstellung auf je 1 Mol  $\text{CaO}$  im Bodenkörper enthalten waren, bezeichnen wir wieder mit N. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind aufgenommen in der Abb. 5 als Kurve A und in der nachfolgenden Tabelle.

	Nr. 1	2	3	4	5
t . . . . .	650	700	790	800	890
p . . . . .	15	22,5	133	160	701
N . . . . .	0,989	0,983	0,899	0,878	0,438

Als man nach Beendigung dieser Versuchsreihe die Temperatur langsam sinken ließ, wurde eine Zusammengehörigkeit der  $t/p/N$ -Werte beobachtet, wie sie in der Abb. 5 als Kurve B eingetragen ist. Wurde abermals langsam erhitzt, so bewegten sich diese Wert-Triplets wieder auf der Kurve B in aufsteigender Richtung, um sich bei einem abermaligen langsamen Abkühlen längs der gleichen Kurve B zu bewegen. Wird

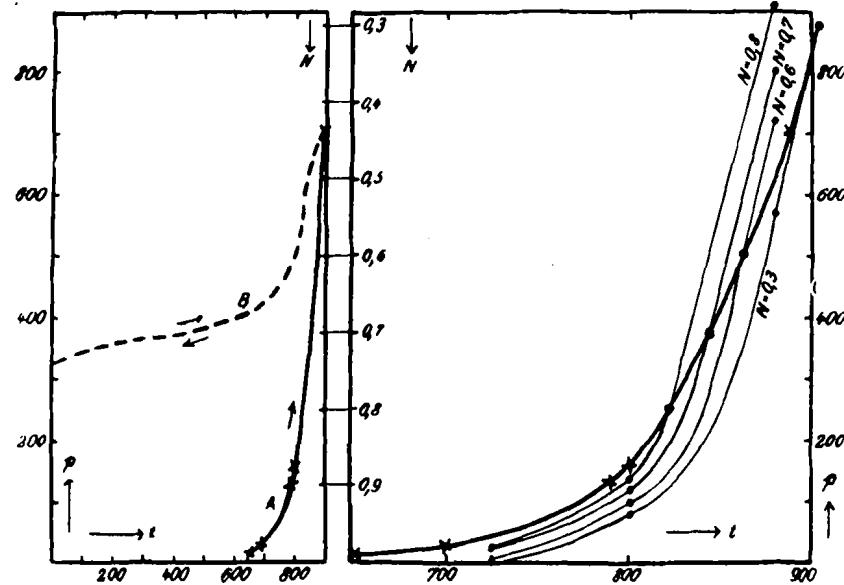


Abb. 5.

die Temperatur von  $890^\circ$  sehr rasch (etwa innerhalb zweier Minuten) auf  $20^\circ$  gebracht, so sinkt der ursprüngliche Druck von 701 mm lediglich auf 501 mm und behält diesen Wert dann tagelang unverändert bei.

Das hier als Kurve A bezeichnete experimentelle Ergebnis entspricht dem, was in der Literatur als Tensionskurve des Calciumcarbonates angegeben wird. Da aber die Druckwerte nicht nur von der Temperatur, sondern auch von den N-Werten abhängig sind, letztere aber wiederum durch das Verhältnis von Einwage und Volumen der Gasphase bedingt sind, so stellen Mitteilungen ohne gleichzeitige Angabe der N-Werte sicher unrepräsentierbare Ergebnisse dar (vgl. Abschnitt 1). Einer besser fundierten Bedeutung nähern sich Angaben über die Abhängigkeit von p und t dann, wenn man diese Variablen stets auf den gleichen konstanten N-Wert bezieht. In diesem Sinne sind in der Abb. 5 die Tensionskurven für  $N = 0,8, 0,7, 0,6$  und  $0,3$  eingetragen. Diese Kurvenzüge sind erhalten worden, indem die durch die Kurve A dargestellten Ergebnisse mit den Ergebnissen der Isothermen bei  $725^\circ, 800^\circ$  und  $880^\circ$  (vgl. die Versuchsreihen IX, II und VIII) kombiniert wurden. Der Charakter von Naturkonstanten könnte diesen Kurven aber auch erst dann zugesprochen werden, wenn man sicher ist, daß die insbesondere bei der Versuchsreihe XIII (u. a. O.) deutlich auftretenden Effekte die Resultate nicht verfälschen.

Die bei den Resorptionen des CO<sub>2</sub> angestellten Beobachtungen zeigen eindeutig, daß es sich um die im Abschnitt 2 (E,e) angegebenen Verzögerungseffekte handelt. Eine diesbezügliche eingehende Begründung dürfte überflüssig sein.

Die Versuchsreihen XI und XII bestanden in der Aufnahme von Isothermen des Aragonits bei 750° bzw. 790°. Aus diesen ließen sich prinzipiell die gleichen Schlüsse ziehen wie aus den Ergebnissen der Versuchsreihe VII.

**Versuchsreihe XIII.** Präparat: Calcit, fein gepulvert. — Einwage 0,165 g. — Volumen der Gasphase: 48 ccm.

In den über dem Präparat befindlichen evakuierten Raum wurde Kohlendioxyd von einem Druck von 200 mm gebracht und der Präparatraum auf die konstante Temperatur von 800° erwärmt. Infoige der thermischen Ausdehnung des Gases stieg hierbei der Druck auf 210 mm. Unter diesen Umständen gibt der Bodenkörper kein CO<sub>2</sub> an die Gasphase ab. Es wurde nun der Druck des über dem Präparat lastenden Kohlendioxys der Reihe nach auf 180, 170, 150, 135 und 120 mm gebracht und jedesmal drei bis fünf Stunden gewartet, ohne daß — selbst bei dem niedrigsten Druck von 120 mm! — der Calcit auch nur die geringste CO<sub>2</sub>-Menge abgegeben hätte. Erst als der Druck der Gasphase auf 108 mm verringert wurde, begann die Dissoziation des Bodenkörpers, die aber bereits zu einem Stillstand kam, als sich der Druck auf 112 mm einstellte.

Bei einem Parallelversuch (Einwage 0,7431 g, ansonsten die gleichen Umstände wie früher) mußte der über den Bodenkörper gelegte Anfangsgasdruck von 150 mm bis auf 110 mm verringert werden, damit ein Beginn der Dissoziation des Bodenkörpers eintritt. Die dann einsetzende Dissoziation führte zu einem Druck von 114 mm.

Aus sämtlichen bisherigen Versuchen muß man folgern, daß der zugehörige, erstmalig sich einstellende Gleichgewichtsdruck bei dieser Anordnung oberhalb 160 mm liegt. Ein vorgelegter Druck von 110 mm genügt aber bereits, um die Dissoziationsgeschwindigkeit praktisch auf Null herabzusetzen. Es handelt sich hier um die im Abschnitt 2 (E, f) gekennzeichnete Verzögerungsscheinung. Sie ist für die Deutung aller Beobachtungen von großer Wichtigkeit. Sehr anschaulich treten diese Effekte insbesondere bei den Versuchsreihen IV und V auf. Eine eingehendere Darstellung dieser Erscheinungen gibt der Abschnitt 5.

Für die Beurteilung des Wesens dieser Erscheinung ist es wichtig, auch zu bedenken, daß, selbst wenn man den vorgelegten Druck ein wenig unterhalb 110 mm einstellt, die dann daraufhin einsetzende Dissoziation doch nicht angenähert zur Ausbildung der zu erwartenden hohen Druckwerte führt. Sobald nämlich der Druck über 110 mm gestiegen ist, werden keine neuen Kristalle mehr dissoziieren, und die Ausbildung des Druckes bleibt ausschließlich dem relativ geringen Anteil überlassen, dessen Dissoziation bereits unterhalb 110 mm begonnen hat.

Formal ist nichts dagegen einzuwenden, diese Erscheinung unter den Begriff der Auto-Katalyse zu bringen, wobei das Abbauprodukt als Katalysator zu bezeichnen wäre. Dementsprechend ist auch der Schwellenwert (hier etwa 110 mm) nicht als eine streng definierte Naturkonstante auzusehen. Insbesondere wird dieser Wert auch von geringfügigen Verunreinigungen, Spannungen im Kristall und ähnlichem abhängen. Er dürfte näherungsweise mit dem Druckwert übereinstimmen, den die homogene Phase variabler Zusammensetzung hat, wenn bei fortschreitendem Kohlendioxydentzug gerade die Entmischung in zwei feste Phasen einsetzt.

**Versuchsreihe XIV.** Der von F. Rinne beschriebene Versuch<sup>20)</sup> wurde von uns mit fein gepulvertem Calcit wiederholt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 6 als Kurve B eingezeichnet. Um wenigstens in erster Näherung einen Vergleich mit einem Vorgang zu erhalten, bei dem keinerlei thermische Dissoziation eintreten kann, wurde dieser Versuch in ganz der gleichen Weise wiederholt, jedoch an Stelle von Calcit die gleiche Gewichtsmenge reinen Sandes zur Einwage gebracht. Die diesmal beobachteten Zusammenhänge von Zeit ( $\tau$ ) / Temperatur ( $t$ ) sind in der Abb. 6 als Kurve A eingezeichnet.

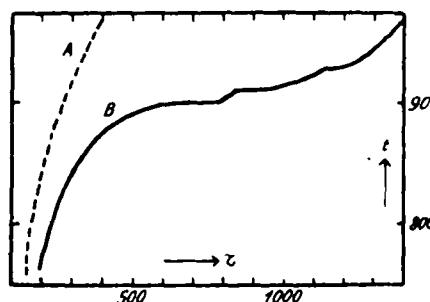


Abb. 6.

Die Diskussion dieser Kurven bringt in mehrfacher Richtung eine Bestätigung unserer bisherigen Ergebnisse.

Die Versuchsreihe XV wurde genau so geleitet wie Versuchsreihe X, jedoch wurde innerhalb der ganzen Apparatur während der gesamten Versuchsdauer durch Einschaltung eines Gefäßes mit sehr verdünnter Schwefelsäure ein konstanter Wasserdampfdruck von etwa 12 mm erzeugt. Es wurden nur die Dissoziationsversuche (Kurve A der Abb. 5), nicht aber die Resorptionsversuche (Kurve B) ausgeführt. Das Ergebnis war das gleiche wie bei Versuchsreihe X.

Demnach kann nicht angenommen werden, daß die homogenen Phasen variabler Zusammensetzung unter den eingehaltenen Umständen (hohe Temperaturen des Bodenkörpers) in zwei Phasen zerlegt werden. Auch dieser Umstand spricht ebenso wie die früher betonte Reversibilität dafür, daß diese Phasen stable Gebilde sind. Im Einklang mit anderen Beobachtungen wird man auch nicht annehmen können, daß eine Einwirkung des Wasserdampfes auf bereits durch thermischen Zerfall des CaCO<sub>3</sub> gebildetes CaO etwa infolge intermediärer Bildung von Ca(OH)<sub>2</sub> zu einer neuen Modifikation des CaO oder zu einer Beschleunigung eines Kristallisierungsvorganges führt.

Gesonderte Versuchsreihen wurden auch über „totgebrannten“ Kalk ausgeführt. Es konnte Calciumoxyd hergestellt werden, das gegenüber verdünnter Salzsäure nahezu unangreifbar war. Eine gesonderte Modifikation (vgl. die nächsten Absätze) stellt der „totgebrannte“ (= inaktive) Kalk gegenüber dem technisch wichtigeren aktiven Vorkommen nicht dar. Die Aktivität dürfte vielmehr mit geringen, letzten, besonders fest gebundenen Resten von Kohlendioxyd, die sich noch innerhalb des Gitters des Calciumoxyds befinden, parallel gehen.

**Röntgenspektroskopische Untersuchungen.** Wir sind Herrn J. Böhm, Freiburg, zu großem Danke verpflichtet, daß er eine Reihe der von uns hergestellten Präparate nach der Methode von Debye und Scherrer untersucht hat. Die Präparate und die Ergebnisse sind die folgenden:

- „Calcit, fein gepulvert“: Interferenzen des Calcits, Linien stark gesprenkelt.
- „Amorphes Calciumcarbonat“, identisch mit Ausgangspräparat zu Versuchsreihe VI (vgl. diesbezügl.): Calcit; scharf, kontinuierlich geschwärzte Linien.

<sup>20)</sup> F. Rinne, „Kristallographisches zum Kalkbrennen“; Victor Goldschmidt - Festschrift, Seite 213 u. 214. Verlag C. Winter, Heidelberg 1928.

Die nachfolgenden Präparate c) bis j) wurden durch teilweises Entziehen von CO<sub>2</sub> aus „fein gepulverten Calcit“ in der bei der Versuchsreihe III angegebenen Anordnung erhalten.

- c) CaO . 0,9 CO<sub>2</sub>, Calcit-Diagramm ohne Calciumoxyd-  
d) CaO . 0,88 CO<sub>2</sub>, } Diagramm

e) CaO . 0,84 CO<sub>2</sub>, } Neben den gesprengelten Calcitlinien erscheinen gleichmäßig geschwärzte Calciumoxydlinien, deren Reihenfolge in bezug auf Intensität etwa die folgende ist:  
f) CaO . 0,77 CO<sub>2</sub>, e, f, h, g.  
g) CaO . 0,60 CO<sub>2</sub>, — Bei g sind möglicherweise sowohl die Linien des Calcits als auch Calciumoxyds etwas verbreitert.  
h) CaO . 0,46 CO<sub>2</sub>,

- i) CaO . 0,05 CO<sub>2</sub>, Calciumoxyd-Diagramme, die untereinander keine nachweisbaren Unterschiede aufweisen.  
j) CaO, dargestellt durch Erhitzen von fein gepulvertem Calcit auf 1100°.  
l) CaO, dargestellt durch Erhitzen von Ca(OH)<sub>2</sub> auf 1050°  
m) dargestellt wie j, jedoch aus einem einzigen Kristall

Bei m schwache Andeutung von Faserstruktur.

Diese Messungen erheben keinen Anspruch auf hohe Präzision, so daß allenfalls vorhandene kleinere Unterschiede der einzelnen Präparate in der Gitterkonstanten hier der Feststellung entgehen würden.

Sicher tritt außer dem Calcit und dem Calciumoxyd keine weitere Molekülanoordnung mit eigenem Gittertypus auf. Ebenso ist auch aus obigen Ergebnissen zu folgern, daß bei dem Calciumoxyd (etwa im Gegensatz zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) unabhängig von der Darstellungsart stets nur ein und dieselbe Modifikation entsteht. Der Vorgang des „Totbrennens“ des Kalkes beruht nicht auf einer Veränderung des Gittertyps.

Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß bei den Präparaten c und d, die entsprechend dem bisherigen konventionellen Schema 10 bis 12% CaO enthalten müßten, dieses CaO nicht gefunden wurde. Die nächstliegende Erklärung hierfür ist die, daß hier homogene Calcitgitter vorliegen, die einen geringeren Gehalt an CO<sub>2</sub> haben, als dies dem Calcit selbst entsprechen würde. Zu der Eindeutigkeit dieser Schlußfolgerung würden die Röntgenaufnahmen allein allerdings nicht ausreichen, da ein Auftreten von amorphem CaO oder aber eine geringe Empfindlichkeit der röntgenspektroskopischen Methode das gleiche Ergebnis zeitigen würde. (Vgl. als Ergänzung hierzu jedoch die Versuchsreihen IV und V und die mineralogischen Befunde von F. Rinne, l. c.)

Schließlich sei darauf aufmerksam gemacht, daß nirgends eine Verbreiterung der CaO-Linien auftritt, die auch nur auf Übergangsstadien des CaO zwischen amorph und kristallin deuten würde. Dort, wo das CaO nachgewiesen werden konnte, befand es sich stets auch in vollkommen kristallisierter Form. Die einzige diesbezüglich entgegengesetzte Andeutung bei dem Präparat g ist insofern nicht sehr schwerwiegend, als auch das CaCO<sub>3</sub> gerade hier als unerklärliche Ausnahme mit etwas verbreiterten Linien gemessen wurde, und somit die Vermutung naheliegt, daß die Ursache in einer Apparaturverschiebung liegen könnte.

Auf Grund der Gesamtheit der in diesem Abschnitt dargelegten Experimentalergebnisse und der im Abschnitt 2 entwickelten theoretischen Anschauungen gelangen wir zur

### 5. Zusammenfassenden Darstellung der Einzelvorgänge bei dem thermischen Zerfall des Calciumcarbonates.

Der thermische Zerfall des Calciumcarbonates vollzieht sich nicht nach dem einfachen Schema: CaCO<sub>3</sub> (kristallisiert) → CaO (kristallisiert + CO<sub>2</sub> (Gas). (Vgl. Abschnitt 2, Schema A.) Dies folgt ein-

deutig nahezu aus jeder Versuchsreihe, die gemacht wurde. Ebensowenig führt ein Kohlendioxydabbau des Calciumcarbonates zu irgendeiner kristallisierten, stöchiometrisch konstituierten Zwischenverbindung. (Vgl. Abschnitt 2, Schema B.) Ebensowenig sind die Hauptmerkmale dieser Reaktion bedingt durch das Auftreten amorpher Stoffe. (Vgl. Abschnitt 2, Schema D).

Unsere Beobachtungen führen uns dazu, folgende Vorgänge bei dem thermischen Zerfall des Calciumcarbonats anzunehmen:

Wir denken uns eine bestimmte Menge Calcit eingeführt in einen evakuierten Raum bei höherer Temperatur, z. B. 800°. Die eingetragene Menge Calcit sei im Vergleich zum evakuierten Raum recht groß, so daß nach der ersten Druckeinstellung die Gesamtzusammensetzung des Bodenkörpers sich nur wenig von der Zusammensetzung CaCO<sub>3</sub> unterscheiden möge. Man kann unseren Isothermen (vgl. Abb. 4) entnehmen, daß sich der Druck unter diesen Umständen über 160 mm einstellen muß. Andererseits muß man (vgl. Versuchsreihe XIII) sich vor Augen halten, daß kein gesundes Kristallaggregat bei 800° CO<sub>2</sub> abspaltet, wenn es nicht bereits einen unterhalb etwa 110 mm liegenden CO<sub>2</sub>-Druck antrifft. Da nun zu Beginn unserer Beobachtungen der CO<sub>2</sub>-Druck über dem Calcit gleich Null ist, so wird ein kleiner Anteil des Calcits = a<sub>1</sub> CO<sub>2</sub> abgeben; im allgemeinen werden zu einer solchen ersten CO<sub>2</sub>-Abgabe die kleineren Partikelchen gegenüber den größeren bevorzugt werden. Ist durch diese CO<sub>2</sub>-Abgabe der Druck von etwa 110 mm erreicht, so kann derjenige Anteil, der bis dahin zu der CO<sub>2</sub>-Abgabe nicht herangezogen wurde, auch während der späteren Druckeinstellung kein CO<sub>2</sub> abspalten. Es wird also der an der Ausbildung des Druckes beteiligte Anteil a<sub>1</sub> bei dem Überschreiten des Druckes von etwa 110 mm nicht mehr durch neu zerfallendes CaCO<sub>3</sub> vermehrt werden.

Welche Menge dieses a<sub>1</sub> umfaßt, wird von den Raum- und Formverhältnissen der Versuchsanordnung, der Erhitzungsgeschwindigkeit u. a. m. abhängen. Andererseits ist aber diese Menge a<sub>1</sub> durchaus für die Größe des sich einstellenden Druckes maßgebend. Die gemessenen Druckwerte werden also bis zu einem gewissen Grade von der individuellen experimentellen Anordnung abhängig sein und nicht den Charakter einer Naturkonstante besitzen.

Den Zerfall der einzelnen CaCO<sub>3</sub>-Partikelchen muß man in folgender Weise annehmen: Solange der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Verhältnis zum CaO einen bestimmten Schwellenwert nicht unterschreitet, kommt es zur Ausbildung fester homogener Aggregate variabler Zusammensetzung. Aus kristallographischen Beobachtungen von F. Rinne und uns sowie mit Rücksicht auf einige statische und dynamische Merkmale kann so gut wie sicher ausgesagt werden, daß es sich hierbei um kristallisierte Aggregate handelt. Der einfachste Fall ist der, daß hier das ursprüngliche Calcitgitter mit geringerem CO<sub>2</sub>-Gehalt vorliegt. Unter dem Vorbehalte, daß kleinere Mengen dem Röntgen-nachweis entgehen können, sei in diesem Zusammenhang auch darauf hingewiesen, daß die ersten Abbauprodukte nur die unveränderten CaCO<sub>3</sub>-Interferenzen zeigen. Die Annahme, daß diese Phasen variabler Zusammensetzung kristallisiert sind, verdient gegenüber der Annahme, daß es sich um amorphe Mischungen handelt, entschieden den Vorzug. Ausgeschlossen ist die Annahme ungemischter amorpher Stoffe. (Vgl. Abschnitt 2, Schema D.) Angesichts der ausgeprägten Reversibilität dieser Druckeinstellung muß angenommen

werden, daß sämtliche Partikelchen des Anteiles  $a_1$  untereinander unabhängig von ihrer individuellen Vorgeschichte den gleichen Zustand besitzen und sich alle im Gleichgewicht mit der Gasphase befinden.

Sinkt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt dieser festen Phase variabler Zusammensetzung unter einen bestimmten Schwellenwert, so tritt Abscheidung von  $\text{CaO}$  (das allenfalls in seinem Gitter noch etwas  $\text{CO}_2$  beherbergt) ein. Diese Ausscheidung einer neuen festen Phase vollzieht sich zunächst amorph und geht stetig und relativ rasch in kristallisiertes  $\text{CaO}$  über. Die auf den verschiedensten Wegen hergestellten  $\text{CaO}$ -Präparate zeigten stets die gleiche Gitterstruktur, insbesondere ist bis jetzt die Herstellung einer Pseudostruktur des  $\text{CaO}$  nach  $\text{CaCO}_3$  nicht gelungen.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Entmischung dann einsetzt, wenn die Phase variabler Zusammensetzung so  $\text{CO}_2$ -arm geworden ist, daß ihr  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtsdruck unterhalb etwa 110 mm sinkt. Das würde bedeuten, daß ein gesunder Kristall ohne Mithilfe von Katalysatoren oder Zwangszuständen nur dann mit merklicher Geschwindigkeit seine Zersetzung beginnt, wenn die Zersetzung zu einem zweiphasigen Bodenkörper führt.

Ist die erste Druckeinstellung beendet, und pumpt man das über dem Bodenkörper befindliche  $\text{CO}_2$  ab und läßt die nächste Einstellung vor sich gehen, so wiederholt sich prinzipiell das gleiche wie bei der ersten Einstellung: Der Anteil  $a_1$  wird zunächst wieder zur  $\text{CO}_2$ -Bildung herangezogen, und solange sich der Druck unterhalb etwa 110 mm hält, wird auch ein weiterer Anteil  $a_2$ , der Kristalle, die das erstmal an der Reaktion nicht teilgenommen haben, an der  $\text{CO}_2$ -Abscheidung teilnehmen. Solange der Anteil  $a_1$  noch genügend  $\text{CO}_2$  zur Ausbildung eines Druckes besitzt, wird — angesichts der geringen Reaktionsfreudigkeit der noch gesunden Kristalle — dieser die Hauptmenge  $\text{CO}_2$  liefern. Da also  $a_1 > a_2$  ist, wird bei der zweiten Einstellung die Phase variabler Zusammensetzung (das ist diesmal  $a_1 + a_2$ ) gegenüber der Zusammensetzung bei der ersten Einstellung prozentual einen geringeren  $\text{CO}_2$ -Gehalt und somit

auch einen kleineren Druck haben. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß Zufälligkeiten in der experimentellen Anordnung den Anteil  $a_2$  recht groß werden lassen, was sogar dazu führen kann, daß eine später gemessene Druckeinstellung höher ausfällt wie eine vorangehende. Dies wurde gelegentlich selbst auch an gut gepulverten Präparaten beobachtet.

Zusammenfassend muß man sagen, daß während des größten Teiles des  $\text{CO}_2$ -Abbaues im Bodenkörper drei Phasen zu unterscheiden sind:  $\alpha$ ) Völlig unverändertes  $\text{CaCO}_3$ ;  $\beta$ ) eine Phase variabler Zusammensetzung;  $\gamma$ ) amorph bis kristallisiertes  $\text{CaO}$ , das in seinem Gitter wahrscheinlich kleine wechselnde Mengen  $\text{CO}_2$  beherbergen kann. Phasentheoretisch können diese drei Phasen unter den gegebenen Verhältnissen nicht nebeneinander stabil existenzfähig sein. Die instabile Phase ist hierbei das unveränderte  $\text{CaCO}_3$  mit seiner extrem langsamen Zersetzungsgeschwindigkeit bei den herrschenden  $\text{CO}_2$ -Drucken. Die beiden anderen festen Phasen und das auf konstanten Druck eingestellte  $\text{CO}_2$  sind untereinander Bestandteile eines Gleichgewichtssystems, in welchem die aus unverändertem  $\text{CaCO}_3$  bestehende Phase nicht die Rolle eines Systembestandteiles hat.

Ähnliche Gesichtspunkte, wie sie hier beschrieben wurden, werden sinngemäß ihre Geltung erlangen, wenn der Zerfall in irgendeiner anderen als der hier angenommenen Weise vollzogen wird. Eine detaillierte und vollständige Begründung der in diesem Abschnitt vorgebrachten Anschauungen durch nochmalige Verweisung auf die entsprechenden Beobachtungen und Messungen dürfte unnötig sein, ebenso wie auch eine eingehende Auseinandersetzung mit den bisherigen Veröffentlichungen in diesem Rahmen nicht möglich ist. Wir glauben hier nach eingehenden Prüfungen und Erwägungen ein zutreffendes Bild der Einzelsorgänge gegeben zu haben, wenn wir auch nicht zweifeln, daß angesichts der relativ großen Kompliziertheit der Vorgänge und der technischen Bedeutung des Prozesses hier das letzte Wort noch lange nicht gesprochen ist. Auch in unserem Laboratorium wird an diesen Fragen weitergearbeitet.

[A. 141.]

## Zur Kenntnis der Phenole des Steinkohlenteers\*).

Von Dr.-Ing. HORST BRÜCKNER.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Dresden.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 1. Juni 1928 in Dresden.

(Eingeg. 18. Juni 1928.)

### a) Einleitung.

Als ständiger Begleiter der Neutralöle findet sich in jedem Teer ein mehr oder minder großer Prozentsatz alkalilöslicher Bestandteile, die mit dem Sammelnamen „Phenole“ bezeichnet werden. Dieser Gehalt an Phenolen ist sehr verschieden, bei Kokerei- und Gasanstalts-teeern beträgt er 0,5 bis 2%, im Tieftemperaturteer von Gasflammkohle sogar bis 50% des Gesamttees.

Es ist daher von wirtschaftlicher und wissenschaftlicher Bedeutung, über die einzelnen Bestandteile und die Höhe ihres Vorhandenseins in den Teeren Klarheit zu schaffen, und, wenn möglich, eine chemische Tren-

\*.) Von den Vorträgen, die in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie gehalten wurden, ist in dieser Zeitschrift außer den Referaten (S. 623/29) noch der Vortrag Dr. Fuchs erschienen (S. 851). Sämtliche Vorträge werden im Wortlaut mit den Diskussionen gesammelt in einem „Jahrbuch der Brennstoff- und Mineralölchemie“ veröffentlicht, das im Oktober beim Verlag Chemie herauskommt.

nungsmethode auszuarbeiten, die die Phenole nicht in Form von Derivaten, sondern unverändert zurück liefert.

Durch partielles Lösen des Phenols in Natronlauge<sup>1)</sup>, Ammoniak oder benzolsulfonsaurem Natrium<sup>2)</sup> und wiederholte fraktionierte Destillation kann aus einem Phenol- und Kresolgemisch Phenol und o-Kresol in der Technik völlig abgeschieden werden. Als Rückstand bleibt dann ein Gemisch von etwa 60% m- und 40% p-Kresol, die sich nicht durch Fraktionierung trennen lassen, da ihre Siedepunkte einander fast gleich sind<sup>3)</sup>. Die Trennung der letzteren erfolgt daher auf chemischem Wege über die Kalksalze<sup>4)</sup>, fraktionierte Kristallisation der Salze der Monosulfosäuren<sup>5)</sup> sowie Behandlung der Sulfosäuren mit überhitztem Wasserdampf<sup>6)</sup>.

Literaturangaben zur technischen Trennung der Xylenole und Äthylphenole fehlen bis auf ein Verfahren

- <sup>1)</sup> D. Davis, Journ. Soc. chem. Ind. 12, 233.
- <sup>2)</sup> D. R. P. 181 288 (Chem. Ztrbl. 1907, I, 1650).
- <sup>3)</sup> F. Raschig, Ztschr. angew. Chem. 13, 759 [1900].
- <sup>4)</sup> D. R. P. 152 652 (Chem. Ztrbl. 1904, II, 168).
- <sup>5)</sup> D. R. P. 112 545 (Chem. Ztrbl. 1900, II, 463).
- <sup>6)</sup> D. R. P. 114 975 (Chem. Ztrbl. 1900, II, 1141).