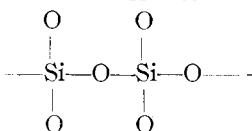


werden Aktivierungsenergie und Kristallkeimbildung spielen. Leider können wir über die erste hier noch gar keine Aussagen machen. Anders ist es mit der Kristallkeimbildung; bei den Erdalkalisilicaten, bei denen als Primärprodukt die Orthosilicate gefunden wurden, die Bildungsbedingungen für diese also besser sind als für die Metasilicate, wissen wir, daß einmal die Orthosilicateschmelzen ein viel rascheres, häufig spontanes Kristallisationsvermögen zeigen als die Metasilicate; wir wissen weiter, daß die sauren Silicate leichter zum Glasen neigen als die basischen, und schließlich wissen wir, daß aus dem Magma zuerst die Orthosilicate auskristallisieren und dann die Metasilicate folgen. Alles das berechtigt uns zu der Folgerung, daß auch bei der Reaktion im festen Zustande die Bildung der Orthosilatkristalle leichter vonstatten gehen muß als die der Metasilatkristalle. Den Grund dafür können wir auch leicht einsehen. Aus den Strukturuntersuchungen von *Bragg* (23), seiner Schule und anderen Forschern ist bekannt, daß in den Orthosilicaten die Si-Atome von je 4 Sauerstoffatomen unter Bildung eines regelmäßigen Tetraeders umgeben sind, während die Metallionen die einzelnen SiO_4 -Tetraeder verbinden. Die Metasilicate dagegen bauen sich aus langen



Fäden auf, die durch den ganzen Kristall laufen. Die Bildung solcher langen Ketten wird natürlich viel schwieriger vor sich gehen und längere Zeit benötigen als die der einfacher gebauten Orthosilicatstruktur.

Ob wir daraus schließen können, daß die gittermäßig einfacher gebauten Verbindungen bei der Reaktion im festen Zustande stets bevorzugt entstehen, möchte ich noch nicht so ohne weiteres annehmen. Aber möglich ist es schon. Deutet doch noch folgende Tatsache darauf hin, die zwar nicht allein für Reaktionen im festen Zustande maßgebend ist, sondern ganz allgemein auch für das Entstehen von festen kristallisierten Verbindungen aus dem Schmelzfluß: Bei den Systemen $\text{XO} \text{---} \text{Y}_2\text{O}_3$ tritt bei bestimmtem Größenverhältnis der Ionen X und Y die besonders regelmäßig kristallisierende Spinellstruktur auf. Wenn das der Fall ist, dann beherrscht diese so stark das Feld, daß neben ihr überhaupt keine andere Verbindung existenzfähig ist, wie z. B. im System $\text{MgO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \text{---} \text{Fe}_2\text{O}_3$ usw. Sowie aber für ein anderes Ionenverhältnis von X: Y die Spinellstruktur nicht mehr möglich ist, finden sich, soweit überhaupt genauere Untersuchungen gemacht sind, außer der Ver-

bindung 1:1 auch noch andere, wie z. B. im System $\text{CaO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{CaO} \text{---} \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Wenn wir auch bisher noch nicht mehr als qualitative Aussagen machen können, so ermutigen uns diese doch zu recht interessanten weiteren Forschungen.

*

Fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen, so stellen wir fest, daß

1. die einfachen physikalisch-chemischen Gesetze über den Verlauf einer Reaktion im festen Zustande auf Grund der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen erforscht werden konnten,
2. die Reaktionsrichtung angegeben werden kann,
3. die Art der Reaktion beim Säureplatzwechsel geklärt wurde,
4. häufig andere Verbindungen als in wäßrigen Lösungen entstehen,
5. der Verlauf beim Auftreten von mehreren Verbindungen bekanntgeworden ist,
6. die Gründe, warum bei letzterem ein bestimmtes Primärprodukt entsteht, qualitativ angegeben werden können.

Schrifttum.

- (1) S. vorhergehende Mitteilung. — (2) *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **163**, 1 [1927], **166**, 31 [1927]; diese Ztschr. **41**, 73 [1928], **47**, 235 [1934]. — (3) *G. Hüttig*, s. folgende Mitt.; *W. Jander* u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 55 [1933]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 435 [1935]. — (4) *G. Hüttig*, s. folgende Mitteilung. — (5) *W. Jander* u. *W. Stamm*, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 65 [1930]; *W. Jander* u. *E. Hoffmann*, ebenda **202**, 135 [1932]. — (6) *W. Jander* u. *W. Stamm*, ebenda **199**, 165 [1931]. — (7) *G. Tammann*, ebenda **149**, 21 [1925]; diese Ztschr. **39**, 869 [1926]. — (8) *van 't Hoff*, Z. physik. Chem. **1**, 166 [1887]. — (9) *C. Tubandt* u. *H. Reinhold*, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 253 [1928]; Z. physik. Chem. Abt. A **140**, 291 [1929]. — (10) *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 113 [1927]. — (11) *J. A. Hedvall*, ebenda ab Band **122**. — (12) *J. A. Hedvall*, diese Ztschr. **44**, 781 [1931]. — (13) *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 398 [1930]. — (14) *G. Tammann* u. *W. Rosenthal*, ebenda **156**, 20 [1926]. — (15) *W. Jander* u. *H. Frey*, ebenda **196**, 321 [1931]. — (16) *W. Jander* u. *E. Hoffmann*, ebenda **218**, 211 [1934]. — (17) *W. Jander* u. *J. Wuhrer*, ebenda **226**, 225 [1936]. — (18) *W. Dyckerhoff*, Diss., Frankfurt/M. 1925. — (19) *G. Grube* u. *G. Heintz*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 797 [1935]. — (20) *J. Konarzewski*, Roczniki Chem. **11**, 607 [1931]; Chem. Ztrbl. **1931**, II, 1619, 3528. — (21) *W. Jander* u. *W. Scheele*, unveröffentlicht. — (22) *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 11 [1928]. — (23) *W. L. Bragg*: The structure of silicates, 2. Aufl. 1932, Leipzig. [A. 114.]

3. Die aktiven Zustände, welche bei Reaktionen durchschritten werden, an denen mehrere feste Stoffe teilnehmen¹⁾.

Von Prof. Dr. GUSTAV F. HÜTTIG, Prag.

(Eingeg. 6. Juli 1936.)

Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

1. Die Änderungen der Eigenschaften eines Pulvergemisches im Verlaufe seiner allmählichen Erhitzung.

Werden zwei feste Stoffe (z. B. ZnO und Fe_2O_3), welche sich miteinander zu einer festen chemischen Verbindung vereinigen können (z. B. ZnFe_2O_4), allmählich erhitzt, so kann der dadurch ausgelöste Reaktionsablauf über Zwischenzustände führen, welche nicht mehr die Eigenschaften des ursprünglichen Gemisches und noch nicht diejenigen der fertigen chemischen Verbindung haben. Die in diesem Zwischengebiet auftretenden Eigenschaften können spezifisch grundsätzlich verschieden sein sowohl von denen

des Ausgangsgemisches als auch des Endproduktes, und ihre zeitlichen Veränderungen können mannigfache, oft durch maximale Reaktivität und sonstige hohe Aktivität gekennzeichnete Wendepunkte durchschreiten. Unterbricht man das Erhitzen an irgendeiner Stelle dieses Zwischengebietes und kühlt (z. B. auf Zimmertemperatur) ab, so zeigt der während der Erhitzungsperiode erreichte Zwischenzustand bei den tieferen Temperaturen keine nachweisbaren weiteren Veränderungen mehr auf, er ist also einer präparativen Darstellung und einer bei Zimmertemperatur bequem ausführbaren Untersuchung zugänglich.

Da diese Vorgänge am ausführlichsten an der Vereinigung oder sonstigen Wechselwirkung zweier fester

¹⁾ Aktive Oxyde. 101. Mitteilung.

Oxyde (meist Metalloxyde) studiert worden sind, so soll hier bei der Besprechung der Zwischenzustände diese Reaktionsart in den Vordergrund gerückt werden. Hierbei mögen solche Zwischenzustände, welche auf der Bildung und wieder weiteren Umwandlung kristallisierter Verbindungen beruhen, nicht in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, denn diese Erscheinungen sind bereits in dem Vortrag des Herrn Jander behandelt worden; das gleiche gilt für diejenigen Vorgänge, welche auf einer Modifikationsumwandlung der einen an der Reaktion teilnehmenden Komponente beruhen, denn diese Erscheinungen wurden in dem Vortrag des Herrn Hedvall besprochen.

Eine Vorstellung über die Veränderungen der Eigenschaften, welche im Verlauf der allmählich ansteigenden Erhitzung eines Oxydgemisches beobachtet werden, geben die Abb. 1—4.

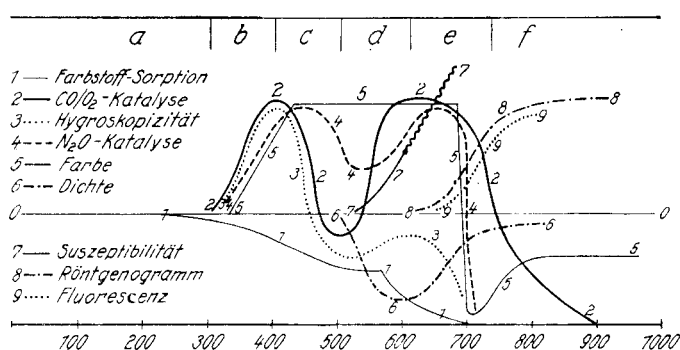


Abb. 1.

In den Abb. 1, 2 und 3 ist auf der Abszissenachse die Temperatur aufgetragen, auf welcher das pulverförmige Oxydgemisch i. allg. während 6 h gehalten wurde. Auf der Ordinate ist das Ausmaß einer Anzahl von Eigenschaften verzeichnet. Als Nullpunkt der Zählung (in den Abbildungen die horizontale O-Achse) ist stets die betreffende Eigenschaft in demjenigen Ausmaße gewählt, wie sie dem überhaupt nicht vorerhitzten Oxydgemisch zukommt. Eine Steigerung dieser Eigenschaft (also gesteigerte sorptive oder katalytische Wirkung, bzw. größere Dichte, Hygroskopizität, Suszeptibilität, Löslichkeit, bzw. größere Intensitäten bestimmter Linien im Röntgenogramm usw.) ist durch ein Ansteigen der Länge der Ordinaten (gerechnet vom Nullpunkt nach oben) und dementsprechend ist eine Verminderung durch ein Abfallen der Ordinatenlänge veranschaulicht; die unterhalb der horizontalen Nullachse liegenden Punkte zeigen also die betreffende Eigenschaft in einem geringeren Ausmaße als das ursprüngliche, nicht vorerhitzte Gemisch. Da es sich für die vorliegenden Zwecke weniger um Absolutwerte als um den Vergleich der Eigenschaftsänderungen untereinander handelt, wurden für alle Eigenschaften die im Verlaufe der Erhitzung beobachteten größten Abweichungen von dem ursprünglichen, nicht vorerhitzten Gemisch in bezug auf alle Eigenschaften einander gleichgesetzt, d. h. durch die gleiche Ordinatenlänge abgebildet.

Abb. 1 bezieht sich auf ein Gemisch von Zinkoxyd und Eisenoxyd im stöchiometrischen Verhältnis ($1\text{ZnO} : 1\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Die die verschiedenen Eigenschaften betreffenden Kurven sind durch eine verschiedene Art der Wiedergabe sowie durch Beifügungen verschiedener Ziffern gekennzeichnet, deren Bedeutung im linken Teil der Figur angegeben ist. Kurve 1 stellt das Sorptionsvermögen gegenüber einem in wasserfreiem Methanol gelösten Bordeauxrot R dar, Kurve 2 die katalytische Wirksamkeit gegenüber der Reaktion $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ bei 250° , Kurve 3 die „Hygroskopizität“, worunter wir hier die Geschwindigkeit verstehen, mit welcher der Bodenkörper das Wasser aus einer Atmosphäre von konstantem Wasserdampfdruck bei konstanter Temperatur aufnimmt, Kurve 4 die katalytische Wirksamkeit gegenüber der Reaktion $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ bei 510° , Kurve 5 die Veränderungen der Farbe innerhalb des Ostwaldschen Farbkreises, Kurve 6 die im

Vakuumpyknometer bestimmten Dichten, wobei hier (im Gegensatz zu allen übrigen Kurven) der bei dem auf 500° vorerhitzten Präparat beobachtete Wert zum Ausgangspunkt der Zählung gemacht wurde, Kurve 7 die magnetischen Massenssuszeptibilitäten, Kurve 8 die Intensität der dem kristallisierten ZnFe_2O_4 zukommenden Linien im Röntgenogramm, und Kurve 9 stellt schließlich den Betrag dar, um welchen das System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eine geringere Fluoreszenz zeigt als das in gleicher Weise thermisch vorbehandelte, ungemischte Zinkoxyd. Alle die genannten Eigenschaften wurden — insofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist — bei 20° gemessen. Da der Verlauf dieser Eigenschaftskurven abhängig ist von der Vorbehandlung der Ausgangskomponenten, der Innigkeit der Vermischung, den gleichzeitig anwesenden Fremdgasen und vielen anderen (vgl. Abschnitt 4), so ist für eine zuverlässige Vergleichbarkeit die Konstanzhaltung dieser Umstände eine Voraussetzung, welche hier auch tatsächlich in der Mehrzahl der Versuchsreihen erfüllt war. Bezüglich aller weiteren Einzelheiten muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. (Kittel u. Hüttig (21), Hüttig, Zinker u. Kittel (38), Hüttig, Tschakert u. Kittel (58), Kutzelnigg (60), Hüttig (64), Hüttig, Meyer, Kittel u. Cassirer (70); vgl. auch ferner Figur 4.)

Aus Abb. 1 ersieht man, daß eine Anzahl von Eigenschaften bereits bei dem auf ungefähr 300° oder noch niedriger vorerhitzten Präparat sich durchgreifend zu verändern beginnt; es sind dies die sorptiven Eigenschaften gegenüber Farbstoffen, die katalytischen Fähigkeiten, die Hygroskopizitäten und die Farbe, also durchweg Eigenschaften, welche lediglich von dem Zustand der Oberfläche des Gemisches bestimmt werden. Eine beobachtbare Steigerung der magnetischen Suszeptibilität setzt erst bei den etwas oberhalb 500° vorerhitzten Präparaten ein, der Übergang des paramagnetischen in den ferromagnetischen Charakter (der letztere ist in Abb. 1 durch eine Wellenlinie kenntlich gemacht) wird erst bei den etwas über 600° vorerhitzten Präparaten beobachtet, bei denen auch erstmalig eine Veränderung der Fluoreszenzkurve 9 und das Auftreten der ersten Linien des kristallisierten ZnFe_2O_4 im Röntgenogramm beobachtet wird; gleichzeitig damit beginnt eine Schwächung der dem Zinkoxyd bzw. Eisenoxyd zukommenden Linien (in Abb. 1 nicht dargestellt); bei etwa 800° haben die Linien des kristallisierten ZnFe_2O_4 ihre maximale und von da ab konstante Intensität erreicht, wohingegen die dem ZnO bzw. Fe_2O_3 zukommenden Linien hier bereits völlig verschwunden sind. Die letzteren Eigenschaften (also insbes. die magnetischen und röntgenspektroskopischen Eigenschaften und auch die Dichten) sind von dem Zustand sämtlicher Moleküle des Gemisches abhängig. Da die Zahl der in der Oberfläche liegenden Moleküle im Verhältnis zu der Gesamtzahl der Moleküle sehr klein ist, wird der Zustand der letzteren praktisch ausschließlich die genannten Eigenschaften bestimmen, es wäre denn, daß ein äußerst fein disperses Ausgangsgemisch vorliegen würde und die Oberflächenmoleküle sich in diesen Eigenschaften von den Innenmolekülen um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden würden; beides trifft hier nicht zu. Innerhalb der Veränderungen, welche nur die Oberflächenzustände betreffen (Vorerhitzung bis etwa 500°) tritt bereits eine große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen ein; die katalytischen Wirksamkeiten und die Hygroskopizitäten steigen rasch zu Höchstwerten an, um dann wieder rasch zu einem Maximum abzusinken; die Lage des erreichten Maximums zeigt bei den einzelnen Eigenschaften kleine Verschiedenheiten; die erste Veränderung dieser Eigenschaften ist auch von einer ersten Veränderung der Farbe begleitet, nur daß diese ihren hierbei rasch erreichten neuen Wert bis oberhalb 700° nicht mehr weiter verändert. Ganz im Gegensatz zu den übrigen Eigenschaften zeigt die Fähigkeit, Farbstoffe aus flüssigen Lösungen aufzunehmen, in diesem Gebiete (also bis etwa 500° auf der Abszissenachse) eine langsam fallende Tendenz. Mit dem ersten bei etwa 500° einsetzenden Ansteigen der paramagnetischen Eigenschaften, welches also auch die ersten Veränderungen der Kristallgitter anzeigt,

geht gleichzeitig ein neuerlicher Anstieg der katalytischen und hygroskopischen Eigenschaften zu einem Maximum vor sich, der sich hier auch in einem schwachen (vielleicht „verdeckten“) Maximum der Sorptionsfähigkeit gegenüber Farbstoffen aus Lösungen ausdrückt; bei anderen Systemen [z. B. $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, Hampel (59)] ist an dieser Stelle ein deutliches Maximum vorhanden. Die pyknometrisch bestimmten Dichten bewegen sich in diesem Teil zu einem Minimum (die Substanz „bläht sich auf“). Wird die Vorerhitzung auf etwa 600° gesteigert, so zeigt der Übergang des paramagnetischen in den ferromagnetischen Charakter in Übereinstimmung mit dem röntgenspektroskopischen Befund erstmalig das Auftreten von kristallisiertem Zinkferrit ZnFe_2O_4 . Von da ab bewegen sich alle Eigenschaften mehr oder minder rasch gegen die dem endgültigen Zustand zukommenden Eigenschaftswerte. Bei etwa 800° zeigt das Röntgenogramm an, daß das ganze Gemisch nur noch aus kristallisiertem Zinkferrit besteht; trotzdem zeigen die meisten Eigenschaften auch noch oberhalb dieser Temperatur deutliche Änderungen in der Richtung zu einem konstanten Endwert an.

In Abb. 2 sind in der gleichen Weise wie in Abb. 1 die Ergebnisse dargestellt, welche Jander und Weitendorf (61) an stöchiometrischen Gemischen von Zinkoxyd und Chromoxyd erhalten haben.

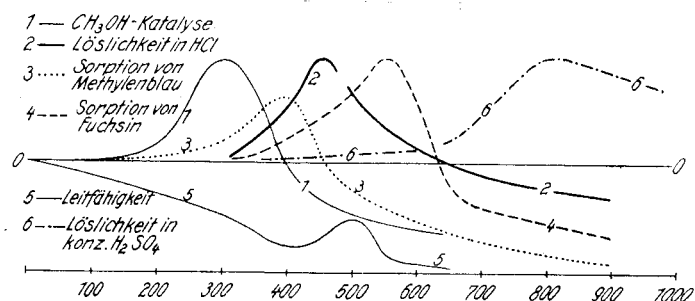


Abb. 2.

Kurve 1 gibt den Verlauf des bei konstanter Temperatur beobachteten katalytischen Wirkungsgrades der verschieden hoch vorerhitzten Präparate gegenüber der Reaktion $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, Kurve 2 die unter stets konstant gehaltenen Bedingungen in verdünnter Salzsäure in Lösung gegangenen Mengen an; hierbei ist bis 450° die in Lösung gegangene Menge ZnO , oberhalb dieser Temperatur die in Lösung gegangene Menge Cr_2O_3 gezeichnet. Die Sorptionsfähigkeiten gegenüber einer (wässrigen?) Methylblaulösung sind in Kurve 3, diejenigen gegenüber einer Fuchsinlösung in Kurve 4 dargestellt. In Kurve 5 sind die elektrischen Leitfähigkeiten eingezeichnet, welche ein mit diesen Präparaten in Berührung stehendes Wasser nach einer bestimmten Zeit zeigte, und in Kurve 6 sind ähnlich wie in Kurve 2 die Löslichkeiten in konz. Schwefelsäure dargestellt, wobei sich der unterhalb 550° liegende Ast auf die Löslichkeiten des Zinkoxyds, der oberhalb 650° liegende Ast auf die Löslichkeiten des Chromoxyds bezieht; vor der Ausführung dieser Untersuchungen wurde der in Salzsäure lösliche Anteil entfernt. Eine Anzahl weiterer Beobachtungen, welche die gleichen Vorgänge durch Messung anderer Eigenschaften verfolgen, können — obwohl ihre Ergebnisse mit den obigen in Einklang stehen — mit Rücksicht auf eine andere Herstellungsart der Präparatenreihen hier nicht zum unmittelbarem Vergleich herangezogen werden. (Hüttig, Radler u. Kittel (16), Kostelitz (50), Hampel (59), Hüttig, Cassirer u. Strotzer (78).)

Also auch die in Abb. 1 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen vor der Bildung des kristallisierten Zinkferrits (welche hier erst bei etwa 650° beginnt) das Entstehen und Vergehen von Gebilden höherer Aktivität. „Beim Messen dieser durch verschiedenartige Methoden findet man aber (bei dem System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$), daß die Maxima bei verschiedenen Temperaturen liegen; so tritt die höchste Aktivität gegenüber dem Methanoldampf bei 300° , die stärkste Löslichkeit des Chroms in verdünnter Salzsäure

und die größte Sorption von Methylblau zwischen 400° und 450° auf, während Fuchsin zwischen 500° und 550° am meisten sorbiert wird. Die Leitfähigkeitskurve besitzt ihr Maximum bei 500° , und die Löslichkeit des Chroms in konz. Schwefelsäure ist am stärksten bei 800° . Weiter ist interessant, daß die Wiederabnahme der Katalyse mit der Zunahme der Sorptionsfähigkeit, die Abnahme der Löslichkeit des Chroms in verdünnter Salzsäure mit dem Anwachsen der Löslichkeit von Zink und Chrom in konz. Schwefelsäure symbar geht.“ (Jander u. Weitendorf.)

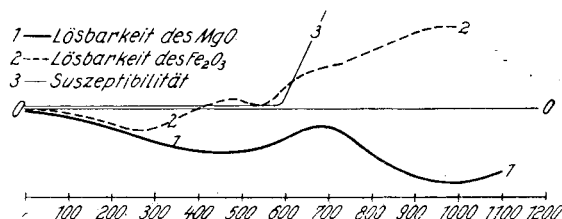


Abb. 3.

In Abb. 3 sind in der gleichen Weise wie in den beiden vorangehenden Abbildungen Ergebnisse dargestellt, welche Hüttig u. Zeidler (79) (Präparatenreihe II) an stöchiometrischen Gemischen von Magnesiumoxyd und Eisenoxyd erhalten haben.

Kurve 1 gibt die unter konstanten Versuchsbedingungen nach einer bestimmten Zeit in Salzsäure in Lösung gegangenen Mengen von Magnesiumoxyd und Kurve 2 die unter den gleichen Versuchsbedingungen an denselben Präparaten beobachteten, in Lösung gegangenen Mengen von Eisenoxyd wieder. Kurve 3 zeigt die Veränderungen der an einer ähnlichen Präparatenreihe gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten an. (Kittel, Hüttig u. Herrmann (26), Hüttig, Rosenkranz, Steiner u. Kittel (33), Hüttig, Novák-Schreiber u. Kittel (47), Hüttig u. Cassirer (70).)

Auch hier zeigen die Löslichkeitskurven verschiedene Wendepunkte, insbes. muß die auffallende Tatsache festgehalten werden, daß einer abnehmenden Löslichkeit der einen Komponente vielfach eine zunehmende Löslichkeit der anderen Komponente entspricht und umgekehrt. Die während der Vereinigung von Magnesiumoxyd und Eisenoxyd auftretenden Zwischenzustände sind auch durch Beobachtungen mancher anderer Eigenschaften verfolgt worden.

In Abb. 4 sind die Ergebnisse dargestellt, welche Kittel im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie (O. Hahn) an einem stöchiometrischen Gemisch von Zinkoxyd und Eisenoxyd erhalten hat (noch unveröffentlicht). Das zu diesen Versuchen verwendete Eisenoxyd wurde durch Fällen mit Ammoniak aus einer wässrigen Eisenchloridlösung und nachheriges Glühen des Niederschlages hergestellt. Der ursprünglichen Eisenchloridlösung war etwas Thorium B zugesetzt, so daß das erhaltene Eisenoxydpräparat sich durch ein Emaniervermögen auszeichnete.

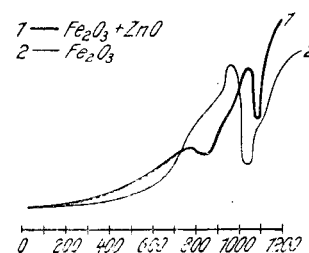


Abb. 4.

In Abb. 4 ist als Kurve 1 das Emaniervermögen (Ordinatenachse) dieses Präparates im stöchiometrischen Gemisch mit Zinkoxyd eingezeichnet, wenn dieses Gemisch kontinuierlich ansteigenden Temperaturen (Abszissenachse) ausgesetzt wurde. Kurve 2 bezieht sich auf eine in ganz der gleichen Weise durchgeführte Beobachtungsreihe, welche an dem gleichen Eisenoxyd ohne Zinkoxydzusatz ausgeführt wurde. (Vgl. hierzu Abb. 1.)

An Hand der Abb. 1 bis 4 wurde durch Beobachtung einer größeren Anzahl von Eigenschaften an den Systemen $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ gezeigt, daß im Verlaufe der Vereinigung der beiden Komponenten eine

wohl überraschend große, sehr verschiedenartig gekennzeichnete Mannigfaltigkeit von Zuständen durchschritten wird. Da die Zahl der in dieser Beziehung untersuchten Systeme derzeit keineswegs mehr klein ist und unter den hier eingehaltenen Bedingungen stets das Auftreten individuell charakterisierter Zwischenzustände beobachtet wurde, handelt es sich hierbei — zumindest bei den Vorgängen der Vereinigung zweier fester Oxyde — um eine allgemeine Erscheinung. In dem nächsten Abschnitt wird versucht, die Fülle der Erscheinungen auf gemeinsame Gesichtspunkte zurückzuführen und dadurch den Beobachtungen eine Deutung und eine Verknüpfung mit anderen Gebieten zu geben.

2. Die Einteilung des Gesamtverlaufes der Reaktion in einzelne Abschnitte und deren Deutung.

Die Aufeinanderfolge von vielgestaltigen Erscheinungen, welche im Verlaufe der Reaktionen zwischen zwei festen Stoffen beobachtet werden und welche auch bei den einzelnen Systemen nicht individueller Eigentümlichkeiten entbehren, läßt sich in folgende Abschnitte teilen und nach dem jeweils die Erscheinung beherrschenden Prinzip in folgender Weise deuten:

a) Die Abdeckungsperiode.

Schon ein bloßes Vermischen bei Zimmertemperatur kann eine so innige Oberflächenberührung der beiden Komponenten herbeiführen, daß die der Einwirkung von Gasen und gelösten Stoffen zugängliche Oberfläche wesentlich kleiner ist, als dies im unvermischten Zustand der Fall ist. Von dieser Erscheinung werden naturgemäß die kleinen Zwischenräume schwerer durchwandernden grobdispersen gelösten Farbstoffe stärker beeinflußt als die ionen- oder molekulardispersen. Eine mäßige Temperatursteigerung (bei dem in Abb. 1 dargestellten System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bis etwa 300°) verstärkt diesen Effekt. Es ist möglich, daß hierbei auch der anfänglich nur wenig gehemmte Zutritt der molekulardispersen gelösten Stoffe zu den abgedeckten Flächen gesteigerten Schwierigkeiten begegnet.

So z. B. erfährt die katalytische Wirksamkeit eines Zinkoxyds infolge eines Zusatzes von Chromoxyd oder von irgendeinem inerten Stoff, z. B. Calciumfluorid (16) (S. 445), oder diejenige von Aluminiumoxyd infolge Zusatzes von Magnesiumoxyd (38) (S. 312, Abb. 7), oder diejenige von Kupferoxyd durch Chromoxyd [Schwab u. Schultes (39)] eine Schwächung. Das oben gegenüber gelösten Farbstoffen gekennzeichnete Verhalten wurde z. B. an dem System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ gegenüber in Methanol gelöstem Kongorot bzw. S-Fuchsin bzw. Eosin beobachtet [Hampel (59)]. Ein Zusatz von Kalk zu CuSn schützt letzteres bei tieferen Temperaturen vor einer Oxydation [Hedvall u. Ilander (13)]. Vielleicht sind die „Schrumpfkraft“ von Hedvall (4, 6) und die bei Mischungen beobachteten Kohäsionskräfte von Glazunow u. Peták (46) auf die gleichen Ursachen zurückzuführen. Einen thermischen Effekt konnte Balarew (41) bei dem Vermischen pulverförmiger Kristalle nicht beobachten. Der Abdeckung entgegengesetzt ist die „strukturelle Verstärkung“ [Schwab u. Schultes (10)], derzufolge die eine Komponente die andere in einer feinen, dem Substrat allseitig zugänglichen Verteilung erhält [vgl. z. B. eine solche weitgehende „Aktivierung“ des Eisennitrids durch Al_2O_3 , Natanson (52)]. Ob bei der bloßen Vermischung eine „Abdeckung“ oder eher ein Phänomen entsprechend der „strukturellen Verstärkung“ eintritt, dürfte auch sehr von der Größe der Unterschiede zwischen der Oberflächenspannung an den Grenzflächen zwischen gleichartigen und ungleichartigen Kristalliten abhängen.

b) Periode der Aktivierung infolge der Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen.

Dieser Lebensabschnitt, welcher auf die Abdeckungsperiode folgt, wird möglicherweise in zwei Abschnitte geteilt werden müssen, welche bei manchen Systemen aufeinanderfolgend beobachtet werden können:

α) Die an den Berührungspunkten der beiden Komponenten liegenden Moleküle werden durch das Kraftfeld der angrenzenden Moleküle in einen reaktiveren Zustand versetzt. Solche aktivierten, als „Zwittermoleküle“ bezeichneten Stellen können also nur einen ganz geringen Bruchteil (nämlich die an den Berührungsstellen der ungleichartigen Komponenten liegenden Moleküle) der gesamten Oberflächenmoleküle ausmachen. Es entspricht namentlich dem von H. S. Taylor geschaffenen Vorstellungskreis, daß eine so geringe Anzahl Stellen zu einer deutlichen katalytischen, hingegen zu keiner nennenswerten adsorptiven Wirkung auslangt. In der Tat konnten Jander u. Weiten-dorf (61) (vgl. Abb. 2) an dem System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ nachweisen, daß im Verlaufe einer allmählichen Erhitzung bald eine katalytische Aktivierung, hingegen erst viel später ein Ansteigen der Löslichkeiten, der elektrischen Leitfähigkeiten und der Sorption von Farbstoffen aus Lösungen beobachtet werden; leider liegen an den identischen Präparaten keine Untersuchungen über die Sorptionsfähigkeit von Gasen oder Dämpfen vor; bei dem Zusatz flüssiger Medien muß mit der Möglichkeit einer Zerstörung der Zwittermoleküle (und auch der molekularen Oberflächenüberzüge) gerechnet werden. Bei dem System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (vgl. Abb. 1) und auch bei anderen Systemen [Cassirer (70)] setzt die Steigerung der katalytischen Eigenschaften gleichzeitig mit einer Steigerung der hygroskopischen Eigenschaften und der Farbe ein. Es muß als nächster, der Bildung von Zwittermolekülen folgender oder praktisch mit derselben gleichzeitig verlaufender Vorgang dieser angenommen werden:

β) Die bei beiden Komponenten bei tieferen Temperaturen praktisch vollständig an ortsfesten Gitterpunkten festgehaltenen Moleküle werden bei höheren Temperaturen eine gewisse Beweglichkeit erhalten („Tammannscher Platzwechsel“, „Selbstdiffusion“). Bei allmählich ansteigender Temperatur wird eine solche Beweglichkeit im nennenswerten Ausmaße zuerst bei den in der Oberfläche liegenden Molekülen der Komponente mit den leichter beweglichen Molekülen eintreten. Diese sich bewegendes Moleküle können von den Berührungsstellen aus längs der Kanten und Risse auch auf die Oberfläche der anderen Komponente gelangen und diese mit einer sehr dünnen, vielleicht molekularen Schicht überziehen. So verteilte Moleküle können natürlich eine höhere Reaktivität als das kompakte Kristallgitter aufweisen und mit Rücksicht auf das Kraftfeld der Unterlage, in welchem sie sich befinden, auch spezifische Eigentümlichkeiten zeigen.

Die so gekennzeichneten Aktivierungen prägen sich als eine Steigerung der katalytischen Wirkungen, der sorptiven Fähigkeiten gegenüber Gasen und Dämpfen und einer Veränderung der Farbe aus. Sie lassen jedoch die röntgenspektroskopischen und magnetischen Eigenschaften völlig unbeeinflusst; auch ein Einfluß auf das Adsorptionsvermögen gegenüber Farbstoffen ist kaum feststellbar. Die Löslichkeit in Salzsäure tut sich bei dem System $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abb. 3) in einem sehr großen Löslichkeitsanstieg des Fe_2O_3 bei unveränderter, ja sogar sinkender Löslichkeit des MgO kund. Diese Erscheinungen, sowie die aus den thermischen Daten gefolgerte größere Beweglichkeit der Moleküle des Fe_2O_3 im Vergleich zu derjenigen des MgO , sowie schließlich aus der Feststellung von Jander u. Hoffmann (12), derzufolge das dem Fe_2O_3 analoge Al_2O_3 bei höheren Temperaturen

zu dem MgO wandert, müssen wir auch hier annehmen, daß das Fe_2O_3 die umhüllende, das MgO die umhüllte Komponente ist; das MgO gibt infolge der molekularen Abdeckung freie Energie ab (Aktor), das Fe_2O_3 vergrößert seine freie Energie infolge der Vergrößerung der Oberfläche (Aktuarius). Eine Stabilisierung der Grundsubstanz durch Adsorption kleiner Mengen Methylviolett wurde von *Gaubert* (24) nachgewiesen. Ein ähnliches Stabilisierungsphänomen wurde von uns auch zur Erklärung des „Weichenstellereffektes“ herangezogen.

Die hier beschriebenen Oberflächenvorgänge sind in dieser oder ähnlicher Weise auch auf anderen Gebieten zur Klärung benutzt worden: *Volmer* u. *Adhikari* (5) haben die Diffusion adsorbierter Moleküle in der Oberfläche fester Körper nachgewiesen; *Schwab* u. *Pietsch* (7) haben gezeigt, daß die Bewegung vor allem längs der Kanten und Risse der Kristalle stattfindet. Eine freie Beweglichkeit der Oberflächenatome ist auch die Grundvorstellung einer Theorie über die Resistenzgrenzen von *Dehlinger* u. *Glocker* (23). Eine Aufzehrung der Kristalle durch die Unterlage wurde von *Finch*, *Quarell* u. *Roebuk* (31, 44) gezeigt und ähnlich gedeutet; *Balarew* (41) nimmt allgemein auf der Oberfläche der Kristalle eine glasige Schicht an und nimmt ferner an, daß eine Berührung ihrer Oberfläche Veränderungen bis tief in das Innere des Kristalles hervorruft. Wahrscheinlich sind die von *Serra* (65) beobachteten Einwirkungen von Metallsulfiden auf Metalle auf ähnliche Ursachen zurückzuführen. Über die Adsorption fester Substanzen an einer festen Oberfläche vgl. *Baly* (73); über die Einordnung dieser Gebilde in die Systematik der Wechselbeziehungen zweier fester Stoffe vgl. *O. Hahn*, *Käding* u. *Mumbrauer* (35); über die durch solche Vorgänge bewirkten Affinitäts- und Gleichgewichtsverhältnisse vgl. *Schenck* u. *Kurzen* (45). Insbes. haben eigene Versuche (*Zörner*, bisher unveröffentlicht) gezeigt, daß die hier interessierenden Phänomene auch bei der Kinetik eines Zerfallsvorganges (z. B. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) von entscheidendem Einfluß sein können, wenn ein inerter Fremdstoff (z. B. MgO) anwesend ist [vgl. auch *Maskill*, *Whiting* u. *Turner* (15)]. Auch *Jander* (36) nimmt an, daß die Selbstdiffusion besonders groß ist an den inneren und äußeren Oberflächen der Kristalle und ebenso an den Fehlstellen, und auch die Aufstellung einer Relation zwischen dem Schmelzpunkt und dem Beginn des Platzwechsels in der Oberfläche ist versucht worden (70) (S. 251).

Die bei den Mischkatalysatoren als „synergetische Verstärkung“ [*Schwab* u. Mitarbeiter (30, 49, 39)] bezeichnete Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit nimmt entsprechend dem Vorstellungskreis von *Langmuir* u. *Ostwald* als Sitz der katalytisch in bevorzugter Weise wirkenden Stellen die Phasengrenze an; dies wäre also identisch mit der Annahme der vorhin definierten „Zwittermoleküle“ als Sitz der erhöhten katalytischen Wirksamkeit. Es ist naheliegend, auch dem ganzen molekularen Überzug einen ähnlichen Charakter zuzubilligen, wodurch sich auch in manchen Fällen einige Schwierigkeiten in den katalytischen Denkmethode umgehen ließen. Als „Katalysatorträger“ wurden solche Komponenten bezeichnet, welche von der anderen Komponente in der hier betrachteten Weise umhüllt wurden, ohne dank ihrer geringeren Beweglichkeit (höherer Schmelzpunkt) auch umgekehrt die andere Komponente molekular zu umhüllen (70).

c) Periode der Desaktivierung der Zwittermoleküle und der molekularen Oberflächenüberzüge.

Die molekulare Oberflächenschicht, deren Bildung im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, besteht aus aktivierbaren Molekülen, welche bei der Bildungstemperatur zum größten Teil als in der Oberfläche frei beweglich oder zu-

mindest sehr locker gebunden angenommen werden müssen (aktivierte Adsorption). Eine weitere Temperatursteigerung kann eine Verfestigung der Bindung dieser Moleküle mit der Unterlage und wahrscheinlich auch eine bestimmte orts-feste Einordnung auf der Kristalloberfläche der Unterlage herbeiführen. Damit ist eine Verminderung der Aktivität dieser Moleküle verbunden (Desaktivierung).

Aus Abb. 1 ersieht man, daß sofort, nachdem die katalytischen und adsorptiven Fähigkeiten gegenüber Gasen und Dämpfen ein Maximum erreicht haben ($t = 400^\circ$), ein Absinken dieser Fähigkeiten erfolgt. Auch aus Abb. 2 ist ein solches rasches Absinken der katalytischen Wirksamkeiten nach dem Durchschreiten des Maximums festzustellen; auffallend ist, daß bereits in dem Gebiet der sinkenden katalytischen Wirksamkeit die Sorptionsfähigkeit gegenüber Farbstofflösungen und die Löslichkeit in schwach wirkenden Agenzien eine deutliche Zunahme erfahren. Die Eigenschaften, welche in einer Prüfung des Verhaltens gegenüber flüssigen Medien bestehen, bereiten einer Deutung Schwierigkeiten. Abgesehen davon, daß die Flüssigkeit zu einer Zerstörung der Oberfläche, namentlich der molekularen Schichten führen muß, kann der Lösungsvorgang eine individuell charakterisierte Kettenreaktion darstellen, für welche die aktivierten Stellen lediglich die Ausgangspunkte sind. Bei einem Präparat, welches sich erst im Zustand der Bildung molekularer Oberflächenüberzüge befindet (Lebensabschnitt C), scheint bei einer Berührung mit einer wässrigen Lösung nur dieser Überzug zerstört zu werden, wohingegen die dabei frei werdende Oberfläche der darunterliegenden Komponente noch ihre ursprünglichen, inaktiven Eigenschaften zeigt. Anders ist es, wenn die Entfernung der molekularen Oberflächenschicht erst erfolgt, nachdem diese bereits in die in diesem Abschnitt (Lebensabschnitt c) beschriebenen Wechselwirkungen mit der umhüllten Komponente getreten ist. In einem solchen Fall wird die Weglösung oder Zerstörung der von der einen Komponente gebildeten molekularen Oberflächenschicht die Oberfläche der anderen Komponente in um so aktiverem Zustand hinterlassen, je fester die Vereinigung der Moleküle der beiden Komponenten bereits war.

Auf Grund der Untersuchungen von *Spangenberg* u. *Neuhaus* (9, 11) darf angenommen werden, daß die in der voranstehenden Weise gedeuteten Desaktivierungsvorgänge begünstigt werden, wenn in bezug auf die Molekülanordnung „zweidimensionale Analogien“ zwischen der Oberfläche der umhüllten Komponente und der umhüllenden molekularen Schicht möglich sind. Jedenfalls ist es auffallend, daß bei manchen Systemen (z. B. $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) die Desaktivierungsperiode sehr ausgeprägt ist, wohingegen sie bei anderen Systemen (z. B. $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) nicht feststellbar ist. Eine Anzahl von Fällen, wo die Adsorption auch eine Stabilisierung der sorbierten Moleküle bedeutet, ist bei *Schenck* u. *Kurzen* (45) mitgeteilt.

d) Periode der Aktivierung als Folge der inneren Diffusion.

Wenn nach der Desaktivierung der molekularen Oberflächenüberzüge die Temperatur weiter gesteigert wird, so wird man auf diejenige Temperatur kommen, bei welcher bereits die Moleküle der einen Komponente einen Platzwechsel innerhalb des eigenen Gitters in merklichem Ausmaße ausführen. *Tammannscher* Platzwechsel (1) (innere Selbstdiffusion). Der Eintritt dieses Ereignisses ist eine Voraussetzung dafür, daß die Moleküle dieser leichter beweglichen Komponente nun auch in das Gitter der anderen Komponente auf dem Wege einer Diffusion (Fremddiffusion) eindringen. Von einem solchen Vorgang wird selbstverständlich sowohl das Gitter als auch die Oberfläche der letzteren Komponente beeinflusst.

In Abb. 1 sieht man in bezug auf das System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, daß bei etwa 520° die ausschließlich von der Oberfläche abhängigen Eigenschaften, wie die katalytische Wirksamkeit gegenüber N_2O und CO/O_2 , die Hygroskopizität und das Sorptionsvermögen gegenüber Farbstoffen, ansteigen. Für das System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde auf Grund der Ergebnisse von Hüttig u. Mitarb. (64) (S. 532) der Beginn dieser Periode auf etwa 350° angesetzt; in bester Übereinstimmung damit zeigen die Versuche von Jander u. Weitendorf (61) in der Gegend von 350° (vgl. Abb. 2) das erste Ansteigen der Löslichkeiten in Salzsäure (und wohl auch Schwefelsäure), des Sorptionsvermögens gegenüber Fuchsin und (etwa bei 400°) der elektrischen Leitfähigkeiten; die katalytischen Fähigkeiten zeigen in bezug auf dieses System bei Hüttig, Radler u. Kittel (16, 17) eine vorübergehende Unterbrechung ihres Abfalles, wobei es aber bei diesen Versuchen nicht sichergestellt ist, inwieweit hierbei eine Einwirkung des Luftsaurestoffes mit im Spiele ist; die analoge Erscheinung kann aus den mit weiter gehenden präparativen Vorsichtsmaßregeln arbeitenden Versuchen von Jander u. Weitendorf nicht gefolgert werden.

Wichtig ist nun, daß hier auch erstmalig diejenigen Eigenschaften eine Veränderung zeigen, welche mit Gitterveränderungen verbunden sind. Dies zeigt bei dem System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abb. 1) besonders eindeutig der etwa bei 520° beginnende Anstieg der paramagnetischen Eigenschaften. Man sieht ferner, daß die pyknometrisch bestimmten Dichten bei dieser Temperatur den Beginn eines Aufblähens der Substanz zeigen. Diese letztere Eigenschaft darf allerdings erst in einem gewissen Abstand genannt werden, da es nicht sichergestellt ist, ob die verschiedenen Dichtewerte, welche für die unterhalb 600° vorerhitzten Präparate gemessen werden, nicht auf Veränderungen eines auch in bezug auf die Pyknometerflüssigkeit veränderlichen Capillarsystems beruhen. Die Frage, ob bei dieser Temperatur auch schon die Interferenzlinien des Röntgenogrammes geringfügig kontinuierliche Verschiebungen erleiden, steht noch zur Diskussion und ist derzeit Gegenstand von Präzisionsuntersuchungen.

Die obige Sachlage läßt eindeutig erkennen, daß hier Vorgänge einsetzen, welche zwar bereits mit Änderungen innerhalb des Gitters verbunden sind, aber keinesfalls bereits in der Bildung eines kristallisierten Zinkferrits bestehen. Abgesehen davon, daß sich für eine solche Annahme im Röntgenogramm nicht die mindesten Anhaltspunkte ergeben, würde eine solche Bildung, auch wenn sie nur in Spuren stattfände, an ihrem ferromagnetischen Charakter erkannt werden. Das bei 600° erhitzte und ebenso das bei 550° erhitzte Präparat der Reihe $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (vgl. Abb. 1) zeigen weder für die Linien des ZnO noch für diejenigen des Fe_2O_3 eine Verschiebung, welche größer wäre, als einer Veränderung des Gitterabstandes um mehr als $0,008 \text{ \AA}$ entsprechen würde. Die Helligkeitsunterschiede zwischen dem Untergrund und den Linien sind bei den genannten Präparaten geringer als bei einem nicht vorerhitzten. Die grobe Dispersität des ZnO bleibt bis 600° sicher erhalten.

Eine tiefer gehende Beschreibung der hier stattfindenden Vorgänge bringen diejenigen Versuchsreihen, welche statt von einem Oxydgemisch von einem Gemisch des Carbonates des zweiwertigen Metalls mit dem Sesquioxyd ausgehen. Die Beobachtungen sind im wesentlichen die folgenden (43, 72): Die Temperatur, bei welcher das Carbonat mit merklicher Geschwindigkeit in Metalloxyd und Kohlendioxyd zerfällt, wird (namentlich bei BaCO_3) durch die Gegenwart von Fe_2O_3 sehr stark herabgesetzt. Gleichzeitig mit dem Beginn der CO_2 -Abgabe setzt auch ein paramagnetischer Anstieg der Suszeptibilitäten ein. Die jeweils abgegebene CO_2 -Menge ist innerhalb weiter Grenzen pro-

portional dem jeweiligen Anstieg der magnetischen Suszeptibilität; es ist möglich, den größeren Teil Kohlendioxyd auf diese Weise aus dem Bodenkörper zu entfernen, bevor schließlich diese Gesetzmäßigkeit durch das Auftreten von Ferromagnetismus gestört wird. Die mit der üblichen Genauigkeit aufgenommenen Röntgenogramme zeigen während dieses Vorganges nur einen Übergang des Carbonates in das Oxyd an. Die Annahme Balarews, derzufolge bei diesen Vorgängen die Berührung des MeCO_3 durch das Fe_2O_3 Auswirkungen bis tief in das Innere des MeCO_3 hat, und so insbes. auch die Dissoziationstemperatur des letzteren herabsetzen kann, vermag wohl nicht ohne Zuhilfenahme weiterer Hypothesen den Anstieg der paramagnetischen Suszeptibilitäten im Verlauf des Zersetzungs Vorganges zu erklären. Eine zwanglose Erklärung aller dieser Beobachtungen, welche überdies mit den Feststellungen an einem reinen Oxydgemisch im Einklang steht, gibt jedoch die Annahme, daß bei diesen Vorgängen das Fe_2O_3 in das Carbonat hineindiffundiert und dort in dem Maße, wie die Diffusion vorwärtsschreitet, das CO_2 aus dem Carbonat austreibt. Auch Adadurow und Pligunow (20, 22) finden, daß bei der thermischen Zersetzung des CaSO_4 in Gegenwart von SiO_2 das letztere zunächst ein Austreiben des SO_3 bewirkt und dann erst als spätere Folgereaktion die Bildung des Calciumsilicats einsetzt.

Das Temperaturinkrement (Aktivierungswärme) des Diffusionsvorganges ist bei dem System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit 70000 cal bestimmt worden (80). Es ist möglich, daß die hier besprochene Lebensperiode tatsächlich die Aufeinanderfolge zweier verschiedener Einzelvorgänge ist, von denen der erstere die magnetischen Suszeptibilitäten nur sehr wenig berührt und mit einem niederen Temperaturinkrement (etwa 30000 cal) vor sich geht. (Vgl. im Abschnitt e die Besprechungen der Ergebnisse von Jander und Weitendorf.) Während der Temperaturgradient der Oberflächenvorgänge bis zu Beginn dieser Periode völlig unabhängig von demjenigen der Gittervorgänge vor sich ging, zeigen im Verlaufe dieser Periode auch die Oberflächenvorgänge ein Temperaturinkrement von etwa 70000 cal .

Die hier beschriebenen Diffusionsvorgänge bewirken eine Erhöhung der Löslichkeit derjenigen Komponente, in welche das Eindiffundieren erfolgt, und eher eine Verminderung der Löslichkeit der eindiffundierenden Komponente (vgl. Abb. 3). Die letztere Aussage könnte auch für das Emaniervermögen zutreffen (vgl. Abb. 4). Dies alles steht auch im Einklang mit älteren Beobachtungen von Hedvall, Hedin u. Ljungkvist (40), denen zufolge die aufgelöste Komponente ihre Reaktivität vermindert, die lösende Komponente hingegen erhöht.

Die Erscheinung der Diffusion zwischen zwei festen Stoffen ist von verschiedenen Autoren studiert worden [vgl. z. B. v. Hevesy (27)] und stellt namentlich bei der kinetischen Deutung der Reaktionen zwischen festen Stoffen bei Jander (68) und Fischbeck (14) eine wichtige Grundvorstellung dar. Auch hier wird man die Tatsache kaum unberücksichtigt lassen können, daß die Diffusion längs der inneren Oberfläche (Poren, Risse, Mosaikstruktur, Gitterbaufehler) wesentlich rascher als durch den kompakten fehlerfreien Querschnitt hindurchgeht. Das „Formintegral“ darf nicht nur die Größe des Querschnitts, sondern muß mindestens auch die Größe seiner Begrenzung berücksichtigen.

Die Verschiedenheit der Oberflächendiffusion, wie sie den früher behandelten Lebensabschnitt b, und die Innendiffusion, wie sie den vorliegenden Lebensabschnitt d beherrscht, ist in seiner Gegensätzlichkeit von Alty und Clark (56) bei der Diffusion von Quecksilber in Zinn klar beschrieben worden. Das Ausmaß und die Lebensdauer des Diffusionsvorganges sind bei den einzelnen Systemen ver-

schieden und werden wahrscheinlich auch von ähnlichen Faktoren beeinflusst sein, wie sie für das Zustandekommen fester Lösungen maßgebend sind. Vgl. *Spangenberg* (11), *Ferrari* und *Colla* (25, 28) u. a.

e) Periode der Bildung kristallisierter Aggregate der Additionsverbindung.

In dem Maße wie die Konzentration der diffusionsfähigen Komponente innerhalb des Gitters der anderen Komponente ansteigt, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß es aus dieser festen Lösung zu einer Ausscheidung der kristallisierten Additionsverbindung kommt. Der Zeitpunkt, in welchem dieses Ereignis eintritt, scheint einstweilen schwer reproduzierbar zu sein, als ob er von der Anwesenheit schwer kontrollierbarer Kristallkeime abhängig wäre.

Bei dem System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ und ähnlich bei den meisten in einer Ferritbildung mündenden Systemen wird der Punkt der beginnenden Bildung des kristallisierten Ferrits sehr scharf durch das erste Auftreten des ferromagnetischen Charakters angezeigt; bei den in Abb. 1 dargestellten Versuchen liegt er bei 600° (Kurve 7). Fast gleichzeitig treten im Röntgenogramm erstmalig schwach und wenig scharf die Linien des kristallisierten Zinkferrits auf (Kurve 8). Gleichzeitig beginnen die katalytischen und sorptiven Fähigkeiten von dem eben erreichten Maximum gegen die Werte Null zu sinken, die Farbe macht innerhalb des *Ostwaldschen* Farbkreises einen gewaltigen Sprung, und die in der vorigen Periode auf pyknometrischem Wege angezeigte „Aufblähung“ der Substanz beginnt wieder zurückzugehen. Der soeben gekennzeichnete Lebensabschnitt ist wohl der gleiche, den *Jander* u. *Weitendorf* (61) für das System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ als 3. Zwischenzustand (S. 444, Zusammenfassung) angeben; vielleicht wird auch dieses Einteilungsprinzip eine Unterscheidung in die Vorgänge der Ausbildung und Verdickung einer (röntgenographisch noch nicht faßbaren) Reaktionshaut einerseits und die Ausbildung fehlerhafter Kristallblöckchen andererseits erforderlich machen (vgl. oben die Erläuterung der Vorgänge der Periode e), soweit diese die Aktivierungswärmen betrifft.

Es ist denkbar, daß für die Bildung der Kristallisationskeime und deren Bedeutung für das Wachstum der entstehenden Kristalle der Additionsverbindung ähnliche Gesichtspunkte gelten, wie sie *Volmer* (8) [vgl. auch *Stranski* u. *Totomanow* (18)] für andere Vorgänge entwickelt hat. Will man also die Bildung des kristallisierten Aggregates des Endproduktes möglichst lange hinausschieben und so die Aktivierung möglichst weit treiben, so muß man den gesamten Bodenkörper sich in allen Teilen möglichst gleichmäßig umwandeln lassen und im richtigen Zeitpunkt den Vorgang unterbrechen. Einer solchen Anforderung entspricht die Arbeitsweise, derzufolge bei dem System $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ die Präparate der Versuchsreihen IV und V (72) hergestellt wurden. Es war auf diesem Wege möglich, aus 35 bis 60% des vorhandenen CaCO_3 durch das eindiffundierende Fe_2O_3 das CO_2 auszutreiben, ohne daß die Bildung des kristallisierten CaFe_2O_4 einsetzte. Umgekehrt schien es wahrscheinlich, daß ein kleiner Zusatz von fertigem kristallisierten CaFe_2O_4 den Beginn der Kristallisationsperiode e begünstigt. Bei einer solchen Versuchsanordnung konnte zwar ein verfrühter Beginn der Periode d, aber kaum ein solcher der Periode e beobachtet werden.

Sehr wertvolle röntgenspektroskopische Untersuchungen und Deutungen des Überganges einer amorphen Vereinigung zweier Komponenten (z. B. gemeinsam gefälltes Zink- und Kobalthydroxyd) in den kristallisierten Zustand wurden von *Feitknecht* u. *Lotmar* (71) mitgeteilt.

Das Fortschreiten der Bildung des kristallisierten Reaktionsproduktes von der Oberfläche gegen das Innere

zu ist wohl auch der Vorgang, welcher von den kinetischen Gleichungen *Tammanns* bzw. *Janders* erfaßt wird. Ob die Temperatur, bei welcher eine solche Reaktion eine merkliche Geschwindigkeit erreicht, eine direkte Funktion der Temperatur des mit merklicher Geschwindigkeit beginnenden Platzwechsels ist [*Tammann* (2,3)], oder ob eine lokale Temperaturerhöhung infolge der positiven Wärmetönung hierbei maßgebend ist [v. *Hevesy* (27)], kann für die hier vorliegende Fragestellung einstweilen noch gleichgültig bleiben.

f. Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler innerhalb der neu entstandenen kristallisierten Additionsverbindung.

Das kristallisierte Reaktionsprodukt ist mit Gitterbaufehlern behaftet und sehr fein dispers. Bei weiterer Temperatursteigerung gehen diese Systeme in den Zustand eines stabilen, fehlerfrei kristallisierenden, grobdispersen Pulvers über.

Schreitet das Erhitzen eines Gemisches von ZnO und Fe_2O_3 bis etwa 750° fort (Abb. 1), so sind im Röntgenogramm die Interferenzlinien des Ausgangsgemisches völlig verschwunden, hingegen sind die Linien des kristallisierten Zinkferrits intensiv, wenn auch noch nicht scharf vorhanden. Bei dieser Temperatur ist also die Umwandlung in den kristallisierten Zinkferrit vollständig. Trotzdem hat das System noch nicht seinen endgültigen Zustand erreicht. Die jetzt einsetzenden Vorgänge können sich in den verschiedensten, namentlich von dem Gitterzustand abhängigen Eigenschaften ausprägen. Bei vielen Systemen ändert sich bei steigender Erhitzung noch die magnetische Suszeptibilität. Daher zeigt ein und derselbe Stoff, insofern er nicht zu Ende gealtert ist, recht verschiedene Eigenschaften [vgl. z. B. auch *Raychaudhuri* (63)]. Die Röntgeninterferenzen werden immer schärfer, ohne irgendwie ihre Lage zu ändern, wobei eindeutig hervorgeht, daß es sich hier um eine Ausheilung von Gitterbaufehlern und eine Verringerung des Dispersitätsgrades handelt. Die weitest gehenden quantitativen, auf Grund von Röntgenbildern vorgenommenen Aussagen über den Störungszustand sowohl der Kristalle einzelner Komponenten als auch der aus MgO und Al_2O_3 entstehenden Phase bringen die Untersuchungen von *Büssem* (53).

Der hier stattfindende Ausheilungs- und Rekristallisationsprozeß ist der letzte Teilvorgang eines Ablaufes, der sich für manche einkomponentige Systeme durch das allgemeine Schema: amorph \rightarrow fehlerhaft kristallisiert \rightarrow fehlerfrei kristallisiert darstellen läßt. Sie gehören somit einem Typus von Vorgängen an, dessen Behandlung über den Rahmen der hier gestellten Aufgabe hinausgeht. Über den Alterungsmechanismus frisch entstandener Kristallaggregate vgl. z. B. *Kolthoff* u. *Rosenblum* (62); über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung einer nicht im Gleichgewicht befindlichen festen Phase vgl. *Bragg* und *Williams* (55); vgl. ferner auch *Dehlinger* (54), über Fehlordnungserscheinungen vgl. *Wagner* u. Mitarb. (37) u. a. m.

Die Ausheilungs- und Rekristallisationsvorgänge, welche in einem Übergang eines kristallisierten, mit vielen Gitterbaufehlern behafteten, in einen fehlerfreien Kristall bestehen, können durch Zustände erhöhter Aktivität hindurchgehen, so wie es gemäß dem *Hedvallschen* Prinzip (vgl. den ersten Vortrag dieser Reihe) auch bei einem Übergang einer Modifikation in eine andere der Fall ist (75, 77, 81).

Dasselbe kann übrigens auch bei dem Übergang einer gallertartigen in eine kristallisierte Struktur der Fall sein (19). Anscheinend ist eine Voraussetzung für ein solches Durchschreiten aktiver Zustände eine Veränderung im Ordnungsgrad, hingegen scheint eine Veränderung des Dispersitätsgrades hierfür nicht auszureichen. Eine Berechnung der

„Auflockerungswärme“ aus den Rekristallisationsdaten gibt *van Liempt* (66).

Bevor eine Phase nicht in den endgültigen, geordneten, stabilen Zustand übergegangen ist, trägt sie noch die Merkmale ihrer Vorgeschichte, „Gedächtnis der Materie“; ein durch thermische Zersetzung bei nicht zu hohen Temperaturen aus Aluminiumacetat entstandenes Aluminiumoxyd ist relativ löslicher in Essigsäure als ein unter ähnlichen Umständen aus Aluminiumnitrat entstandenes Aluminiumoxyd, wohingegen in bezug auf Salpetersäure als Lösungsmittel gerade das Umgekehrte zutrifft (*Zeidler*, bisher nicht veröffentlichte Versuche).

Die bisher betrachtete Sachlage setzt voraus, daß auf den Lebensabschnitt e sofort die Bildung derjenigen kristallisierten Phase erfolgt, welche nach ihrer Ausheilung den endgültigen Zustand des Systems darstellt. Dies trifft keineswegs immer zu; da die Komponente, in welche die Eindiffusion stattfindet, sich wohl stets in einem örtlichen Überschuß befindet, können primär andere kristallisierte Zwischenverbindungen entstehen, welche bei einer völligen Homogenisierung nicht mehr existenzfähig sind und der Bildung von kristallisierten Verbindungen in einem anderen stöchiometrischen Verhältnis weichen müssen (vgl. diesbezüglich den voranstehenden Vortrag von *Jander*). Solche Erscheinungen müssen die Aufeinanderfolge der aktiven Zustände wesentlich komplizieren. [Vgl. z. B. das System $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (34, 38, 43, 72); hingegen bezeichnenderweise nicht das System $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.]

Da der Prozeß der Vereinigung zweier Metalloxyde in den hier in Betracht kommenden Fällen wohl immer ein exothermer Vorgang ist, so muß aus thermodynamischen Gründen eine weitere Erhitzung (wahrscheinlich bis zu extrem hohen Temperaturen) wieder zu einem Zerfall der kristallisierten Verbindungen (allenfalls wieder in die ursprünglichen Einzelkomponenten) führen. Es ist naheliegend, auch für diesen Vorgang das Durchschreiten aktiver Zustände anzunehmen, nur ist es wenig wahrscheinlich, daß bei den hier in Betracht kommenden extrem hohen Temperaturen diese Zwischenzustände eine längere Lebensdauer besitzen. Vgl. Abschnitt 4.

3. Die derzeit untersuchten Systeme und ihr Vergleich.

Die im vorangehenden aufgestellten allgemeinen Leitsätze sind größtenteils an dem Verhalten des Systems $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ erläutert worden. Untersuchungen, welche die Erforschung der aktiven Zwischenzustände bezwecken, sind an folgenden Systemen ausgeführt worden: von **BeO** mit Fe_2O_3 (32, 38, 69, 70) und Cr_2O_3 (51, 76); von **MgO** mit Fe_2O_3 (26, 33, 47, 70, 79), mit Cr_2O_3 (34, 38, 57) und mit Al_2O_3 (38); von **CaO** mit Fe_2O_3 (34, 38, 43, 72, 76) und mit Cr_2O_3 (51, 76); von **SrO** (SrCO_3) mit Fe_2O_3 (43); von **BaO** (BaCO_3) mit Fe_2O_3 (43), mit MoO_3 (29) und mit WO_3 (29); von **ZnO** mit Fe_2O_3 (21, 38, 58, 70, 80), mit Cr_2O_3 (29, 61, 16, 50, 59, 70, 78), mit Al_2O_3 (29) und mit **CuO** (42); von **CdO** mit Fe_2O_3 (48, 69) und mit Cr_2O_3 (51); von **CuO** mit Fe_2O_3 (48, 70), mit Cr_2O_3 (50, 51, 70) und mit Al_2O_3 (70); von **PbO** mit Fe_2O_3 (48), mit Cr_2O_3 (51); von **Fe}_2\text{O}_3** mit Cr_2O_3 (70), mit Al_2O_3 (70); von **Cr}_2\text{O}_3** mit Al_2O_3 (70); von **SiO}_2** mit Fe_2O_3 (70) und mit Cr_2O_3 (70); von **TiO}_2** mit Fe_2O_3 (70) und mit Cr_2O_3 (70). In mittelbarer Hinsicht gehört hierher auch eine Reihe anderer Untersuchungen, insbes. der Schulen *Tammann*, *Hedvall*, *Jander*, *Fischbeck* und *Schenck* (45) u. a.

Die im Abschnitt 2 gegebene Einteilung des Gesamtverlaufes der Reaktion nach dem jeweils vorherrschenden Effekt in sechs Lebensabschnitte [bezeichnet mit a) bis f)] vermag den Verlauf der Vereinigung z. B. von den Systemen $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}(\text{CaCO}_3)/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/$

Cr_2O_3 , $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ und vielleicht auch $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ richtig wiederzugeben.

Demgegenüber gibt es Systeme, bei denen sich irgend ein Effekt gegenüber den anderen nur unzulänglich durchsetzt oder praktisch überhaupt ausbleibt. So kann die Aktivierung infolge von Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen (Periode b) ohne darauf folgende Periode der Desaktivierung (Periode c) direkt in die Aktivierung infolge der inneren Diffusion (Periode e) übergehen. Dies trifft bei dem System $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ praktisch vollständig, bei dem System $\text{CdO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ weitgehend zu.

Von besonderem Interesse ist in dieser Hinsicht das System $\text{BeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$; diese beiden Komponenten aktivieren sich (Periode b), die Aktivität verschwindet (Periode c) und tritt neuerdings auf (Periode d), die beiden letzten, in einer Vereinigung der beiden Komponenten bestehenden Lebensabschnitte bleiben jedoch aus, es gibt nämlich keinen Berylliumferrit. Ein solcher Typus ist deshalb wichtig, weil er zeigt, daß zwei feste Körper eine Reihe gegenseitiger und nicht nur durch die katalytischen Eigenschaften nachweisbarer Wechselbeziehungen haben können, auch wenn eine chemische Vereinigung im klassischen Sinne dieses Wortes nicht möglich ist. Bekannt ist die Erscheinung, daß die Unterlage des Katalysators (der „Träger“) die katalytischen Eigenschaften des Systems wesentlich beeinflussen kann, ohne daß zwischen dem Träger und dem Katalysator irgendwelche Reaktionen in des Wortes engerem Sinne stattfinden oder überhaupt möglich sind.

Keine chemische Vereinigung und auch nur sehr geringe Aktivierungseffekte zeigen etwa die Systeme $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [vgl. hierzu auch *Hedvall*, *Hedin* u. *Ljungkvist* (40)], $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Vielleicht ist bei den von *Tammann* und anderen untersuchten Reaktionen zwischen stark basischen Oxyden (z. B. CaO oder auch PbO) mit stark sauren Oxyden (z. B. MoO_3 , WO_3 , V_2O_5) ein weiterer (dem Typus $\text{BeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ gerade konträrer) Typus verwirklicht, bei dem die Zwischenzustände sehr rasch in das endgültige, kristallisierte Reaktionsziel übergehen und so kaum gefaßt werden können. Möglicherweise ist das System $\text{PbO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ gleichfalls hier einzuordnen.

Bei den Systemen, welche aus einem zweiwertigen Metalloxyd und Eisenoxyd aufgebaut sind, wird die Temperatur des Beginns der Aktivierung als Folge der inneren Diffusion (Periode d) meist irgendwo zwischen 575 und 675° gemessen, nur bei den Mischungen des Fe_2O_3 mit CdO bzw. PbO bei etwas höheren Temperaturen, nämlich 750°. Der angegebene Temperaturbereich würde befriedigend mit denjenigen Temperaturen übereinstimmen, für welche für das Fe_2O_3 der Beginn einer merklichen inneren Diffusion angenommen werden muß; dies würde in Übereinstimmung mit dem Vorstellungskreis stehen, welchen wir über die Vorgänge der Periode d) haben.

Diejenigen Systeme, an deren Aufbau Chrom III-oxyd beteiligt ist, zeigen eine solche Übereinstimmung nicht. Hier wird der Beginn der Periode d) bei dem System $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ schon bei etwa 350° oder noch darunter beobachtet (vgl. Abb. 2), während er z. B. für das System $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ nicht unterhalb 900° in Erscheinung tritt (64) (Tab. 2, S. 532f.).

4. Die verschiedenartigen Einflüsse, welche den Reaktionsablauf verändern können.

Es ist bekannt, daß eine große Zahl von Umständen auf den Verlauf der Reaktionen zwischen festen Stoffen von entscheidendem Einfluß sein kann [vgl. den vorangehenden Vortrag von *Hedvall*, ferner einen früheren Versuch einer praktisch vollständigen Aufzählung (78), S. 215]. Im folgenden sollen einige solcher den Reaktionsablauf ver-

ändernder Umstände betrachtet werden, insofern etwas über ihren Einfluß auf das Wesen und die Genesis der Zwischenzustände ausgesagt werden kann.

Das Mischungsverhältnis: Die den bisherigen Betrachtungen zugrunde liegenden Ergebnisse wurden an Pulvergemischen gewonnen, welche im stöchiometrischen Mengenverhältnis gemischt waren, so daß also bei der Erreichung des in einer chemischen Vereinigung bestehenden Reaktionszieles keine der beiden Komponenten als Überschuß vorlag. Nun ist es eine allgemein bekannte Erfahrung der präparativen Chemie der Katalysatoren, daß die optimalen Wirksamkeiten fast immer bei einem ganz anderen Mischungsverhältnis erreicht werden und daß sehr häufig der Zusatz ganz kleiner Mengen der einen zu großen Mengen der anderen Komponente Katalysatoren von maximaler Wirksamkeit ergibt. So z. B. kann bei dem System $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ ein ganz geringer Chromoxydzusatz (nicht über 5 Atom-%) zu dem Zinkoxyd unter sonst vergleichbaren Bedingungen maximale katalytische Effekte gegenüber der Reaktion des Methanolzerfalles bewirken (50). Ein solches Verhalten läßt sich sehr gut aus der Vorstellung verstehen, daß zur Ausbildung eines (aktiven, synergetisch wirksamen) molekularen Oberflächenüberzuges des Chromoxyds über dem Zinkoxyd (Periode b) nur eine sehr geringe Menge des ersteren erforderlich ist, und daß ein unnötiger Überschuß des an sich hier katalytisch wenig wirksamen Chromoxyds als Ballast wirkt und überdies den die katalytische Wirksamkeit herabsetzenden Abdeckungseffekt begünstigt. Planmäßige Versuche über diese Art des Einflusses werden derzeit in unserem Institut von Herrn *Geisler* ausgeführt. Es würde dem gleichen Vorstellungskreis durchaus entsprechen, daß bei nicht zu fein disperser Verteilung der umhüllten Komponente eine analytisch kaum nachweisbare Menge der anderen Komponente zur molekularen, die Oberflächeneigenschaften verändernden Umhüllung ausreicht, worüber derzeit Versuche von Herrn *Schmeiser* ausgeführt werden. Schließlich sei auch noch darauf hingewiesen, daß auch andere Eigenschaften recht komplizierte Funktionen des Mischungsverhältnisses sein können [vgl. *Kostelitz* (50), die Systeme $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$], so die Festigkeit [vgl. auch *Glazunov* und *Peták* (46)] und das Schüttgewicht und die hiervon abgeleiteten Größen.

Die Reaktionstemperatur: Alle bisher betrachteten Versuchsreihen, welche die Reaktion zwischen zwei festen Stoffen betreffen, sind nicht in ihrem ganzen Verlauf isotherm durchgeführt worden. Es wurde vielmehr in einer bestimmten Art die Temperatur allmählich gesteigert, so daß für jeden Teilvorgang die Temperatur zur Verfügung stand, bei welcher er eine laboratoriumsmäßig gut verfolgbare Geschwindigkeit hat. Es ist aber ganz gut denkbar, daß die im Abschnitt 2 beschriebenen Teilvorgänge in der gleichen Reihenfolge und mit den qualitativ gleichen Merkmalen bei einer isothermen Reaktionsleitung aufeinanderfolgen; nur wird bei einer solchen Sachlage die Geschwindigkeit der Teilvorgänge hierbei um so langsamer werden müssen, je später der Vorgang in dieser Reihung steht. Über die in dieser Beziehung tatsächlich vorliegenden Verhältnisse unterrichtet eine an dem System $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ ausgeführte Untersuchung über die Temperaturgradienten und die daraus berechenbaren Temperaturinkremente (Aktivierungswärmen) der einzelnen Teilvorgänge (80). Da i. allg. die zeitlich später einsetzenden Teilvorgänge auch die größeren Temperaturinkremente haben, wird bei tieferen Temperaturen die Geschwindigkeit eines späteren Vorganges in bezug auf einen vorangehenden relativ langsam, bei höheren Temperaturen relativ schnell sein. Bei höheren Temperaturen ist also die Lebensdauer der Zwischenzustände relativ geringer; wir nähern uns mit steigender Temperatur einem Verhalten, demzufolge das ursprüngliche Gemisch

— sozusagen mit Überspringung der Zwischenzustände — sofort in das endgültige kristallisierte Reaktionsprodukt übergeht, so wie es dem Vorstellungskreis der klassischen Chemie über die Reaktionen im festen Zustand und deren Kinetik allgemein entspricht. Umgekehrt wird die Darstellung irgendwelcher Zwischenzustände in nennenswertem Ausmaße an die Einhaltung nicht zu hoher Temperaturen geknüpft sein. Zur präparativen Darstellung eines bestimmten Zwischenzustandes wird man am besten diejenige Temperatur wählen, bei welcher das Verhältnis seiner Bildungsgeschwindigkeit (aus dem vorangehenden Zustand) und seiner Umwandlungsgeschwindigkeit (in den nachfolgenden Zustand) möglichst günstig ist, d. h. der erste Wert im Vergleich zu dem letzteren möglichst groß ist.

Anschließend möge hier auch gleich auf die Forderung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik hingewiesen werden, demzufolge ein bei isothermer Reaktionsführung auftretender Aktivierungsvorgang [z. B. die Perioden b) und d)] keinesfalls mit einer Zunahme der freien Energie des Gesamtsystems verknüpft sein kann. Die Forderung scheint in dieser Fassung wohl nicht durch den *Wo. Ostwald*-schen Satz (67) „In der Welt der Metastrukturen... gibt es ein Perpetuum mobile der zweiten Art“ aufgehoben zu sein, aber auch über die Aufklärung ihrer Erfüllung ist für die einzelnen Vorgänge noch kaum das letzte Wort gesprochen. Da den im vorangehenden als aktivere Zwischenformen bezeichneten Zuständen doch wohl auch der größere Gehalt an freier Energie, welche sich z. B. in einer größeren Löslichkeit dartut, zugebilligt werden muß, kann also ein solcher Aktivierungsvorgang nur einen Teil des Bodenkörpers betreffen, und der übrige Teil muß zumindest so viel an freier Energie liefern, als zu dieser Aktivierung erforderlich war. Aus den Löslichkeitsversuchen, welche bei dem System $\text{MgO/Fe}_2\text{O}_3$ (79) gleichzeitig für beide Komponenten ausgeführt wurden, kann man schließen, daß bei der ersten Aktivierung (Periode b) die freie Energie von dem MgO geliefert und von einem Teil des Fe_2O_3 aufgenommen wird, während dies bei der zweiten Aktivierung (Periode d) gerade umgekehrt ist; wir haben die jeweils die freie Energie liefernde Komponente als Akteur, die empfangende Komponente als Aktuar bezeichnet. [Vgl. auch eine frühere Darlegung dieses Problems (38), S. 306.]

Die Aktivität der Ausgangskomponenten: Der Reaktionsablauf ist nicht der gleiche, je nachdem, ob man von aktiven (z. B. mit Gitterbaufehlern behafteten) oder von inaktiven (d. h. vor der Mischung hochgeglühten) Komponenten bei der Mischung ausgeht. Aus den an dem System $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ diesbezüglich ausgeführten Versuchen (58) (Vergleich der Versuchsreihen I und II) kann man schließen, daß im ersteren Fall die Geschwindigkeit zumindest der Mehrzahl der Einzelvorgänge eine Vergrößerung erfährt. Noch weiter gehend werden die Abweichungen, wenn man die Ausgangskomponenten auf dem Wege einer gemeinsamen Fällung bereits in einem jüngsten Zustand innig mischt (unveröffentlichte Versuche von *Kittel*).

Die Anwesenheit verschiedener inerte Gase ist auf das Wesen und die Kinetik der während des Reaktionsablaufes auftretenden Zwischenzustände von einschneidender Bedeutung. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die ersten Vorgänge (Perioden a, b und c) ausschließlich Oberflächenvorgänge sind und daß auch bei dem Molekültransport der späteren Vorgänge die inneren Oberflächen eine wichtige Rolle spielen können. Da ein anwesendes Fremdgas durch Adsorption an den Oberflächen (die an den frisch entstandenen Flächen besonders groß sein werden) deren spezifischen Charakter verändert, so ist auch ihr Einfluß auf das Werden und Vergehen der Zwischenzustände gegeben. Dieser Einfluß verschiedenartiger Fremdgase ist an dem System $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ studiert

worden (78). Zur Beurteilung des Einflusses von Fremdgasen auf den Verlauf der Vereinigung muß stets der im Vakuum sich abspielende Vereinigungsvorgang zum Vergleich herangezogen werden; denn hier liegt tatsächlich der von einem Fremdstoff unbeeinflusste Ablauf vor. Alle Fremdgase wirken in dem Sinne, daß die in einer Ausbildung von Oberflächenüberzügen bestehenden Vorgänge der Aktivierung und dementsprechend auch ihrer Desaktivierung ihrer Intensität nach vermindert werden. Die als starke Sorptiva bekannten Gase (z. B. NH_3) führen wohl infolge der durch eine Sorption veranlaßten Stabilisierung des jeweiligen Zustandes eine Verlangsamung der auf Oberflächenvorgänge beruhenden Zwischenvorgänge herbei. Den entgegengesetzten Effekt zeigt das Argon, was vielleicht als positive Katalyse durch Energieübertragung gedeutet werden kann. Da das Fremdgas die Vorgänge in der festen Phase lenkt und ihrer Geschwindigkeit nach verändert, so muß es als Katalysator bezeichnet werden. Von besonderem Interesse sind nun die Fälle, wo auch gleichzeitig der feste Bodenkörper katalysierend auf gewisse Vorgänge in der Gasphase wirkt. Über die Beziehungen zwischen dem katalysierenden und katalysierbaren Verhalten eines aus zwei Komponenten bestehenden Bodenkörpers läßt sich als Orientierungsregel folgendes aussagen: Je größer innerhalb ein und desselben Systems die katalytische Wirksamkeit des festen Körpers (Mischkatalysators) ist, desto mehr wird der Reaktionsablauf innerhalb des Mischkatalysators verzögert. Entstehen im Verlaufe der gegenseitigen Einwirkung zweier Oxyde verschiedenartige aktive Stellen, so wird durch ein anwesendes Gas die Lebensdauer derjenigen aktiven Stellen am meisten vermehrt, welche das Gas am intensivsten adsorbieren. Dies werden auch die Stellen der größten katalytischen Wirksamkeit in bezug auf die Umwandlungen des sorbierten Gases sein. Andererseits bedeutet aber diese intensive Gassorption für die hierzu befähigten Stellen des festen Stoffes nach dem Prinzip der Stabilisierung durch Energie liefernde Zusatzvorgänge (W. Biltz) gleichzeitig eine Verlängerung der Lebensdauer dieser Stellen. Von dem gleichen Gesichtspunkt aus erklärt sich auch der von der präparativen Herstellung der Katalysatoren bekannte „Weichenstellereffekt“ (42) (S. 275).

Viele von den voranstehend gewonnenen Gesichtspunkten lassen sich auch auf Vorgänge anwenden, bei welchen der Reaktionstypus etwas anders ist, z. B. $\text{AB}_{\text{fest}} \rightarrow \text{A}_{\text{fest}} + \text{B}_{\text{gasförmig}}$, insbes. bei denen auch Gase als Reaktionsteilnehmer auftreten; die Behandlung solcher Reaktionen fällt nicht in den Rahmen der hier gestellten Aufgabe. Ebenso sind die wichtigen Reaktionen in festen Metallen und in der Silicatindustrie Gegenstand gesonderter Vorträge. Über die Beziehungen der Zwischenzustände zu einzelnen Fragen der heterogenen Katalyse ist an den zuständigen Stellen bereits berichtet worden. Ergänzend sei hierzu noch angegeben:

Für die meisten Systeme läßt sich ein bestimmter, charakteristischer q -Wert angeben, welcher die Aktivierungswärme des Stickoxydulzerfalls darstellt, wenn dieser von dem aktivierten Zustand des betreffenden Systems katalysiert wird. So ist z. B. dieser q -Wert für $\text{MgO/Cr}_2\text{O}_3 = 9000$ cal, für $\text{CuO/Fe}_2\text{O}_3 = 16000$ cal. In diesen beiden Fällen stimmen die q -Werte für die erste (Periode b) und die zweite Aktivierung (Periode d) überein, so daß man [im Einklang mit dem Vorstellungskreis von Schwab (30)] Wesensgleichheit der bei den beiden Aktivierungen gebildeten, katalytisch wirksamen Zentren vermuten darf. Eine auf Präzisionsmessungen gegründete Aufnahme von Adsorptionsisothermen und deren Beurteilung nach Qualität und Quantität der adsorbierenden Stellen wird derzeit von Herrn Sedláček ausgeführt.

Bei allen bisher untersuchten Systemen gingen die Veränderungen der Aktivierungswärme symbar mit den Veränderungen der Aktivitätskonstante [vgl. Storch (74) und die dort zitierte Literatur].

Schrifttum.

- (1) G. Tammann u. Q. A. Mansuri, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 119—128 [1923]. — (2) G. Tammann, ebenda **149**, 21 bis 98 [1925]. — (3) G. Tammann, diese Ztschr. **39**, 869—875 [1926]. — (4) J. A. Hedvall, Z. physik. Chem. **123**, 33—85 [1926]. — (5) M. Volmer u. G. Adhikari, ebenda **119**, 46—52 [1926]. — (6) J. A. Hedvall, Tekn. tidskr. kemi och bergsvetenskap **57**, 23—25, 33—38 [1927], C 27 II 151. — (7) G.-M. Schwab u. E. Pietsch, Z. physik. Chem. Abt. B **1**, 385—408 [1928]. — (8) M. Volmer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 555—561 [1929]. — (9) K. Spangenberg u. A. Neuhaus, Chem. d. Erde **5**, 437—528 [1930], C 30 II 689. — (10) G.-M. Schwab u. H. Schultes, Z. physik. Chem. Abt. B **9**, 265 bis 288 [1930]. — (11) K. Spangenberg, Jber. Schles. Ges. vaterl. Cultur **103**, 14 [1930]. — (12) W. Jander u. E. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 135—153 [1931]. — (13) J. A. Hedvall u. F. Ilander, ebenda **203**, 373 [1932]. — (14) K. Fischbeck u. K. Schnaidt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 199 [1932]. — (15) W. Maskill, G. H. Whiting u. W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Technol. **16**, Nr. 61, 94—110 [1932], C 32 II 1148. — (16) G. F. Hüttig, H. Radler u. H. Kittel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 442—449 [1932]. — (17) G. F. Hüttig, H. Hittel u. H. Radler, Naturwiss. **20**, 640 [1932]. — (18) J. N. Stranski u. D. Tolomanow, ebenda **20**, 905 [1932]. — (19) G. F. Hüttig u. J. Brüll, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1795—1799 [1932]. — (20) J. E. Adadurov u. W. J. Pligunow, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **5**, 149—156 [1932], C 33 I 1242. — (21) H. Kittel u. G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 26—32 [1933]. — (22) J. E. Adadurov, L. Galamejewa u. D. W. Gernet, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **5**, 736—743 [1932], C 33 I 2213. — (23) U. Dehlinger u. R. Glocker, Ann. Physik [5] **16**, 100—110 [1933]. — (24) P. Glaubert, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **196**, 942—944 [1933]. — (25) A. Ferrari u. C. Colla, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**, 312—317 [1933], C 33 II 322. — (26) H. Kittel u. G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 209—213 [1933]. — (27) G. v. Hevesy, Naturwiss. **21**, 357—362 [1933]. — (28) A. Ferrari u. C. Colla, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **17**, 473—475 [1933], C 33 II 985. — (29) W. Jander u. W. Scheele, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 55—64 [1933]. — (30) G.-M. Schwab, Schultes, Rudolph, Bamann u. Laeverenz, diese Ztschr. **46**, 35 [1933]. — (31) G. I. Finch, A. G. Quarrell u. J. S. Roebuck, Nature, London **133**, 28 [1934]. — (32) G. F. Hüttig u. H. Kittel, Gazz. chim. ital. **63**, 833—844 [1933], C 34 I 3431. — (33) E. Rosenkrantz, B. Steiner, H. Kittel u. G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 22—26 [1934]. — (34) H. Kittel u. G. F. Hüttig, ebenda **217**, 193 [1934]. — (35) O. Hahn, H. Kading u. R. Mumbrauer, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **87**, 387 [1934]. — (36) W. Jander, diese Ztschr. **47**, 235 [1934]. — (37) K. Nagel u. C. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 71—80 [1934]. — (38) G. F. Hüttig, D. Zinker u. H. Kittel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 306—313 [1934]. — (39) G.-M. Schwab u. H. Schultes, Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 411—417, 418—440 [1934]. — (40) J. A. Hedvall, R. Hedin u. S. Ljunghvist, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 300 [1934]. — (41) D. Balarew, Kolloid-Z. **66**, 317—322 [1934]. — (42) O. Kostelitz u. G. F. Hüttig, ebenda **67**, 265 bis 277 [1934]. — (43) H. Kittel u. G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 256—262 [1934]. — (44) G. J. Finch, A. G. Quarrell u. J. S. Roebuck, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **145**, 676—681 [1934]. — (45) R. Schenck u. F. Kurzen, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 97—106 [1934]. — (46) A. Glazunow u. V. Peták, Chem. Listy Vědu Průmysl **28**, 191—194 [1934], 35 I 1988. — (47) G. F. Hüttig, W. Novák-Schreiber u. H. Kittel, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 83—92 [1934]. — (48) H. Kittel, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 49—55 [1934]. — (49) G. Wagner, G.-M. Schwab u. R. Staeger, Z. physik. Chem.

Abt. B 27, 439—451 [1934]. — (50) O. Kostelitz, Kolloid-Beih. 41, 58—72 [1934]. — (51) H. Kittel, Z. anorg. allg. Chem. 222, 1—11 [1935]. — (52) G. L. Natanson, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 284—290 [1935]. — (53) W. Büssem, Naturwiss. 23, 469—472 [1935]. — (54) U. Dehlinger, Z. physik. Chem. Abt. B 28, 112—118 [1935]. — (55) W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 145, 699—730 [1934]. — (56) T. Alty u. A. R. Clark, Trans. Faraday Soc. 31, 648—659 [1935], C 35 II 1499. — (57) Th. Meyer u. G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 429—435 [1935]. — (58) G. F. Hüttig, H. E. Tschakert u. H. Kittel, Z. anorg. allg. Chem. 223, 241—250 [1935]. — (59) J. Hampel, ebenda 223, 297—304 [1935]. — (60) A. Kutzelnigg, ebenda 223, 251—252 [1935]. — (61) W. Jander u. K. F. Weitendorf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 435—444 [1935]. — (62) J. M. Kolthoff u. Ch. Rosenblum, Physic. Rev. [2] 47, 631 [1935], C 35 II 2174. — (63) D. P. Raychaudhuri, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 9, 425—432 [1935], C 35 II 2341. — (64) G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 527—538 [1935]. — (65) A. Serra, Periodico Mineral 6, 179—183 [1935], C 35

II 3743. — (66) J. A. M. v. Liempt, Z. Physik 96, 534—541 [1935]. — (67) Wo. Ostwald: Metastrukturen der Materie, Verlag Steinkopff, Dresden. — (68) Schule W. Jander, diese Ztschr. 41, 73 [1928]. — (69) G. F. Hüttig, G. Sieber u. H. Kittel, Acta physicochimica UdRSS. 2, 129—150 [1935], C 36 I 7. — (70) G. F. Hüttig, Th. Meyer, H. Kittel u. S. Cassirer, Z. anorg. allg. Chem. 224, 225—252 [1935]. — (71) W. Feitknecht u. W. Lotmar, Helv. chim. Acta 18, 1369—1388 [1935]. — (72) G. F. Hüttig, J. Funke u. H. Kittel, J. Amer. chem. Soc. 57, 2470—2477 [1935]. — (73) E. C. C. Baly, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55, Trans. 9—12 [1936]. — (74) H. H. Storch, J. Amer. chem. Soc. 57, 1395—1398 [1935]. — (75) G. F. Hüttig u. E. Strotzer, Z. anorg. allg. Chem. 226, 97—125 [1936]. — (76) J. Hampel, ebenda 226, 132—138 [1936]. — (77) J. Hampel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 185—187 [1936]. — (78) G. F. Hüttig, S. Cassirer u. E. Strotzer, ebenda 42, 215—222 [1936]. — (79) G. F. Hüttig u. E. Zeidler, Kolloid-Z. 75, 170—184 [1936]. — (80) G. F. Hüttig, M. Ehrenberg u. H. Kittel, Z. anorg. allg. Chem. 228, 112—126 [1936]. — (81) G. F. Hüttig u. K. Neumann, ebenda 228, 213—231 [1936]. [A. 115]

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin.

Prof. Dr. H. Geiger, Direktor des Physikalischen Instituts, Berlin: „Die Umwandelbarkeit der Atome“ (gemeinverständlicher Vortrag ohne mathematische Ableitungen) im Neuen Physiksaal der Technischen Hochschule, Dienstag, den 8. Dezember 1936, 18 Uhr. Freier Eintritt.

NEUE BÜCHER

Reports of the Progress of Applied Chemistry. Herausgegeben von der Society of Chemical Industry. Band XX. 1935. 814 Seiten. Verlag: Society of Chemical Industry, London E. C. 2. Preis: 7 s 6 d für Mitglieder; 12 s 6 d für Nichtmitglieder.

Wiederum pünktlich im März ist dieser ausgezeichnete Bericht über die Fortschritte der angewandten Chemie erschienen. Durch die Zusammenarbeit von über 40 Mitarbeitern, durchweg namhaften Fachleuten, ist ein Buch zustande gekommen, das in vielen Teilen sogar ausgezeichnet lesbar ist und in der Einleitung der einzelnen Kapitel häufig auch aktuelle wirtschaftliche Betrachtungen und Daten von allgemeinerem Charakter bringt. Das Buch gibt also wesentlich mehr als nur ein systematisches Register über die wichtigsten Fortschritte der chemischen und verwandten Industrie und stellt gerade dadurch auch für den Nichtfachmann eine sehr zweckmäßige Auskunftquelle dar. Wegen des Umfangs der Berichterstattung, die sich z. B. auch auf Vitamine, Hormone, überhaupt Pharmazeutika, auf Nahrungsmittel, Agrikulturchemie usw. miterstreckt, sei auf die in einer früheren Besprechung aufgeführten Kapitelüberschriften verwiesen¹⁾. Die zahlreichen Literaturzitate sind fast durchweg noch durch Angabe der Referate in den British Chemical Abstracts ergänzt. Bei der Patentliteratur sind die englischen Patente bevorzugt, daneben sind noch amerikanische Patente genannt. Die Berücksichtigung der deutschsprachigen Literatur mag gelegentlich zu wünschen übrig lassen; andererseits wird sogar einmal die Technische Beilage der Frankfurter Zeitung als Quelle angeführt.

Das Werk ist ein schlagender Beweis dafür, wie die allgemeine Berichterstattung über technische Dinge gewinnen kann, wenn sie jeweils Fachleuten anvertraut wird, die in der Lage sind, aus der Flut der Neuerscheinungen, insbesondere

auch der Patente, das Wesentliche herauszugreifen und in größerem Zusammenhang darzustellen.

Den Abschluß des Buches bilden 36 Seiten Autoren- und 24 Seiten Sachregister. Dieses bedarf noch etwas der Vervollständigung, wie die Erfahrungen bei seiner Benutzung zeigen.

Zur Empfehlung des Buches trägt auch der sehr niedrige Preis bei. O. Fuchs. [BB. 126.]

PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Kommerzienrat A. Lindgens, Köln-Bayenthal, Seniorchef der Firma Lindgens & Söhne, feierte am 28. November seinen 80. Geburtstag.

Ernannt: Dr. phil. habil. H. Kleinfeller, Doz. für Chemie in der Philosophischen Fakultät der Universität Kiel, zum nichtbeamteten a. o. Prof. — Prof. Dr. P. König, Direktor der Reichsanstalt für Tabakforschung, Forchheim, unter Berufung in das Beamtenverhältnis zum Oberregierungsrat im Reichsdienst. — Dr. L. Meyer, nichtbeamteter a. o. Prof. für Pflanzenernährung und Bodenbiologie, Hohenheim, zum o. Prof. an der Universität Halle a. S.

Von amtlichen Verpflichtungen entbunden: Dr. H. von Wartenberg, o. Prof. für anorganische Chemie in der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen.

Gestorben: Dr. G. Lüttgen, Mitarbeiter der Firma Lätjens & Ludewig, Hannover, am 24. November.

Am 24. November 1936 wurde unser lieber Mitarbeiter Herr

Dr. Gustav Lüttgen

in Ausübung seiner Berufstätigkeit ganz unerwartet aus dem Leben abberufen.

Durch seinen lauten Charakter und seine dauernde Arbeitsfreudigkeit hat er sich die Wertschätzung seiner Arbeitskameraden erworben.

Wir werden ihn jederzeit in ehrender Erinnerung halten.

Hannover, 27. November 1936.

Lüttjens & Ludewig, Hannover

¹⁾ Diese Ztschr. 48, 530 [1935].