

## Aktive Zustände der festen Materie und ihre Bedeutung für die anorganische Chemie\*)

### 33. Mitt. über aktive Stoffe<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. R. FRICKE

Laboratorium für Anorgan. Chemie

T. H. Stuttgart.

Eingeg. 3. Oktober 1938

Inhalt: Einleitung — Zustand und Wärmehalt aktiver fester Stoffe: Zerteilungsgrad, Störungen des Kristallgitterbaues, Gitterdehnungen, Amorpher Zustand — Chemische Auswirkungen der erhöhten Aktivität: Zersetzungsdrucke von Oxyden, Hydroxyden usw., Oxydations-Reduktions-Gleichgewichte über fein verteilten und kompakten Metallen, Chemische Reaktionen im festen Zustand.

#### Einleitung.

1. Der Begriff der chemischen Aktivität entstammt ursprünglich experimentellen Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit. Schon frühzeitig wurde erkannt, daß die Reaktionsfähigkeit eines festen Körpers nicht nur vom chemischen Charakter, sondern auch vom Zerteilungsgrad, also von der Oberflächengröße abhängt. Das Studium der mit dem Zerteilungsgrad zusammenhängenden Erscheinungen erhielt einen mächtigen Impuls durch die Entwicklung bestimmter Zweige der physikalischen Chemie sowie der Kolloidchemie.

Die zum Teil im Zusammenhang hiermit sich entwickelnde Lehre von der heterogenen Katalyse betrachtete denn auch zuerst als die wesentlichste Eigenschaft eines guten Katalysators den kolloiden Zerteilungszustand. Die spätere Entwicklung der Katalysatorforschung (Mittasch, Taylor, Schwab u. a.) zeigte aber, daß, abgesehen von der Art des chemischen Stoffes und von seinem Zerteilungszustand, auch noch andere Eigenschaften für die katalytische Aktivität von Bedeutung sein müssen. Das außerordentliche Anwachsen der Forschung über heterogene Katalyse im Verein mit der Entwicklung der chemischen Großindustrie in der gleichen Richtung führte dann in neuester Zeit dazu, daß vielfach die Begriffe „aktiv“ und „katalytisch aktiv“ bewußt oder unbewußt gleich gesetzt werden.

Wir wollen den Begriff des aktiven Zustandes fester Stoffe weiter fassen, indem wir darunter einfach einen Zustand mit — gegenüber dem normalen — erhöhtem Inhalt an Gesamtenergie verstehen.

2. Ein derartiger aktiver Zustand kann die verschiedensten Ursachen haben. Zunächst kann man hier hineinrechnen die metastabilen **allotropen Modifikationen**. Seit der Einführung des *Debye-Scherrer*-Verfahrens der Röntgenaufnahmen in die chemische Forschung wissen wir, daß die Zahl der Allotropieerscheinungen eine außerordentlich viel größere ist, als früher angenommen wurde. Insbes. bei den Oxyden und Hydroxyden ergab sich eine große Zahl neuer, bisher unbekannter Kristallarten (*Baudisch, Böhm, Feitknecht, Fricke, Hüttig, Weiser u. Milligan* u. a.). Ein Überblick über die bisher bekannten Kristallarten einiger Oxyde und Hydroxyde findet sich in Tabelle 1 und 2. Die Pfeile geben in Tabelle 1 die Richtungen abnehmender Stabilität unter Normalbedingungen, in Tabelle 2 die

Reaktionsrichtung für die daneben in kcal pro Mol angeschriebenen Wärmetönungen an<sup>2)</sup>.

Tab. 1.

$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> rhomboedr.	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hexagonal	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kubisch Spinellgitter	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> trigonal	$\epsilon$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kubisch, auf Al als Haut an Luft	$\gamma'$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kubisch, auf Al elektro- lytisch
$\uparrow$ $\alpha$ -AlOOH Diaspor rhombisch holoedr.		$\uparrow$ $\gamma$ -AlOOH Böhmit rhombisch?			
		$\uparrow$ $\gamma'$ -Al(OH) <sub>3</sub> Bayerit trigonal?			
		$\uparrow$ $\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub> monoklin holoedr. (pseudohexagonal) Hydrargillit od. Gibbsit			

Tab. 2.

Böhmit	7,7 kcal	→	Bayerit a	0,3 kcal	→	Bayerit b	1,0 kcal	→	Hydrargillit
$\uparrow$ 10,3 kcal									
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8 kcal	→	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
			$\gamma$ -FeOOH	6 kcal	→	$\alpha$ -FeOOH			
			$\uparrow$ 4 kcal			$\uparrow$ 2 kcal			
			$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 kcal	→	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
			$\beta$ -Be(OH) <sub>2</sub>	0,8 kcal	→	$\alpha$ -Be(OH) <sub>2</sub>			
amorphes Zn(OH) <sub>2</sub>	2,7 kcal	→	$\alpha$	0,1 kcal	→	$\beta$ - $\gamma$ - $\delta$	0,2 kcal	→	$\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub>
$\uparrow$ 0,65 kcal			$\uparrow$ 0,8 kcal						
ZnO aktiv			ZnO inaktiv						

Das Gebiet der Allotropie kann bisher noch keineswegs als abgeschlossen gelten<sup>3)</sup>. Die Vielzahl der Polymorphieerscheinungen bringt es mit sich, daß beim Studium vieler Reaktionen mit festen Ausgangsstoffen oder Endprodukten die Analyse zweckmäßig von einer Prüfung der vorliegenden Kristallarten begleitet wird. Diese Prüfung geschieht stets am bequemsten und sichersten auf röntgenographischem Wege. Handelt es sich um kryptokristalline Stoffe, so ist die Anwendung des *Debye-Scherrer*-Verfahrens sogar der einzig zuverlässige Weg.

Nur ein Beispiel für die in solchen Fällen gegebene unbedingte Notwendigkeit der röntgenographischen Ergänzung der Analysen sei hier angeführt: Wir versuchten kürzlich<sup>4)</sup> die Bildungswärme

<sup>2)</sup> Bez. näherer Einzelheiten vgl. *Fricke-Hüttig*: Hydroxyde und Oxyhydrate, Akad. Verlagsgesellsch. Leipzig 1937. Als  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in Tab. 1 die von *Parravano* u. *Montoro* durch Zersetzen von AlCl<sub>3</sub> bei 180° gewonnene Form bezeichnet. Die Hydratationswärmetönungen in Tab. 2 beziehen sich auf Reaktionen mit flüssigem Wasser.

<sup>3)</sup> Eine in Tab. 2 noch nicht vermerkte neue allotrope Kristallart des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hexagonal und ferromagnetisch) wurde z. B. kürzlich von *O. Glemser* u. *E. Gwinner* in meinem Laboratorium gefunden und charakterisiert (Z. anorg. allg. Chem., im Druck).

<sup>4)</sup> Unveröffentlichte Versuche zusammen mit *S. Rühl*.

\*) Zusammenfassender Vortrag auf der auswärtigen Tagung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 18. September 1938 anlässlich der 95. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart.

<sup>1)</sup> 32. Mitt. von *R. Fricke, W. Dürr* u. *E. Gwinner* (über einen thermochemischen und röntgenographischen Nachweis aktiver Zwischenzustände bei der Bildung von Zinkspinnell), Naturwiss. 26, 500 [1938] (dort nicht numeriert); 31. Mitt. von *R. Fricke, E. Gwinner* u. *Ch. Feichtner* (über verschieden aktives CuO), Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1744 [1938].

des Fe(II)-hydroxyds aus  $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$  so zu bestimmen, daß wir das reine, stets pyrophore  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in der calorimetrischen Bombe verbrannten. Durch Kombination der so erhaltenen Verbrennungswärme mit der von *W. A. Roth* u. *Wiener*<sup>5)</sup> ermittelten Verbrennungswärme des  $\text{FeO}$  zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mußte sich dann die gesuchte Bildungswärme des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ergeben. Voraussetzung für den Vergleich war zunächst eine sorgfältige Analyse des Verbrennungsproduktes auf seinen Gehalt an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Von ersterem ergaben sich permanganometrisch 3,5%. Eine gleichzeitig vorgenommene Röntgenaufnahme ergab aber neben den Interferenzen des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  solche von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , die viel stärker waren, als dem analytisch nachgewiesenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gehalt entsprach. Diese Interferenzen waren größtenteils dem mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vollkommen isomorphen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zuzuschreiben, welches durch Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei Temperaturen unter  $400^\circ$  leicht erhalten wird<sup>6)</sup>. Da das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  einen erheblich höheren Wärmeinhalt hat als das  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (?), waren die erhaltenen Verbrennungswärmen infolgedessen undefiniert, und zwar, bezogen auf die Verbrennungswärme des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , zu klein. Aus diesem Grunde müssen die Verbrennungswärmen, abgesehen von der Berücksichtigung der Analysenergebnisse, ergänzt werden durch Bestimmungen der Differenz des Wärmeinhaltes der Verbrennungsprodukte gegen den Wärmeinhalt von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (z. B. an Hand von Lösungswärmen u. a.). Erst danach kann die richtige Bildungswärme des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  erhalten werden.

Die Beachtung der Allotropieverhältnisse bzw. die sorgfältige Festlegung der jeweils vorliegenden Kristallart ist selbstverständlich Voraussetzung, wenn irgendwie Wert auf reproduzierbare Aktivitätsverhältnisse eines Stoffes gelegt wird. Und nicht nur die durch den Energieinhalt bedingten Aktivitätsverhältnisse hängen von der Kristallart ab. Denn verschiedene allotrope Kristallarten derselben Verbindung haben darüber hinaus auch voneinander abweichende chemische Eigenschaften. Dies konnten wir z. B. an Hand des Verhältnisses der sauren zu den basischen Eigenschaften der Kristalloberflächen verschiedener allotroper Formen des Aluminiumhydroxyds und des Fe(III)-hydroxyds nachweisen<sup>8)</sup>.

3. Es sollen aber heute weniger diese demnach mehr „chemisch“, d. h. durch Allotropie bedingten aktiven Zustände behandelt werden als die „physikalisch“ bedingten. Physikalische Ursachen aktiver Zustände fester Stoffe sind: Große Oberflächenentwicklung bzw. feine Zerteilung, Gitterstörungen jeder Art, wie unregelmäßige Gitterstörungen (quasi „eingefrorene Wärmeschwingungen“), einfach periodische Gitterstörungen, Gitterdehnungen und -schrumpfungen, Beimengungen von amorphem Material, vollkommen amorpher Zustand.

Letzteren pflegt man auch vielfach unter die Allotropieerscheinungen zu rechnen. Wir werden aber nachher sehen, daß die Art der Einteilung unwesentlich ist, weil auch die „physikalisch“ bedingten aktiven Zustände gegen die Normalzustände chemische Unterschiede aufweisen.

## Zustand und Wärmeinhalt aktiver fester Stoffe

4. Die Beeinflussung der Eigenschaften eines Stoffes durch den **Zerteilungsgrad** erregt immer noch in sehr hohem Maße das Interesse der Forscher. Die Vergrößerung der Oberfläche einer bestimmten Stoffmenge erfordert eine Energieaufnahme, die für plane Oberflächen im Idealfall gleich der halben Verdampfungswärme der Oberflächenmoleküle ist<sup>9)</sup>. Für die bei jeder Zerteilung zwangsläufig entstehenden konvex gekrümmten Oberflächen läßt sich zudem eine Dampfdruckerhöhung, also eine Erhöhung der freien Energie des Systems, vorhersehen, welche zahlen-

mäßig aus der bekannten Gleichung von *W. Thomson*<sup>10)</sup> hervorgeht:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma}{\rho r} \cdot \frac{M}{RT};$$

( $p$  = Dampfdruck über einem Tropfen vom Radius  $r$ ;  $p_s$  = Dampfdruck über der planen Oberfläche,  $\sigma$  = Oberflächenspannung,  $\rho$  = Dichte,  $M$  = Molekulargewicht der betr. Flüssigkeit).

Aus der numerischen Auswertung dieser Gleichung für Flüssigkeiten ergibt sich, daß stärkere Erhöhungen des Dampfdruckes erst bei sehr kleinen Radien eintreten. (Für Wasser von  $0^\circ$  ist z. B. eine Dampfdruckerhöhung um 2,3% erst bei  $r = 5,15 \cdot 10^{-6}$  cm und von 26% erst bei  $r = 5,15 \cdot 10^{-7}$  cm zu erwarten.) Für extrem kleine Radien können aber die berechneten Dampfdrucke nur noch größenordnungsmäßig richtig sein, da obige Gleichung unter der Voraussetzung von konstanten Werten für  $\sigma$  und  $\rho$  bei allen Radien abgeleitet ist, während für sehr kleine Kugeln bestimmt Abweichungen dieser Größen zu erwarten sind<sup>11)</sup>.

Bei der Übertragung der *Thomson*schen Gleichung auf feste Körper ergibt sich, daß „molekular scharfe“ Ecken und Kanten unbeständig sein müssen, weil das enorm kleine  $r$  dort einen viel zu hohen Dampfdruck verursachen würde, zumal die freie Oberflächenenergie (Oberflächenspannung) fester Stoffe, wie wir sogleich sehen werden, durchschnittlich eine recht hohe zu sein scheint (Größenordnungen von mehreren 100 bis über 1000 dyn/cm). Legt man z. B. eine freie Oberflächenenergie von 750 erg/cm<sup>2</sup>, ein Molekularvolumen von 18 und eine Temperatur von  $0^\circ$  zugrunde, so ergibt sich aus der *Thomson*schen Gleichung für einen (nach außen konvexen) Krümmungsradius  $r$  von 51,5 Å eine Dampfdruckerhöhung auf das 10fache und für (ein allerdings praktisch wohl kaum noch verifizierbares)  $r = 5,15$  Å auf das  $10^{10}$ fache. Nach  $A = -RT \ln p/p_s$  bedeutet das Affinitätssteigerungen auf das 2,3- bis 23fache.

Es ist also bei einigermaßen im Oberflächengleichgewicht befindlichen Kristallen usw. stets mit einer Abrundung frei liegender Ecken und Kanten bis zu so großen Krümmungsradien hinauf zu rechnen, daß die Dampfdruckverhältnisse über dem Kristall praktisch ausgeglichen sind. Das ist trotz der genannten recht hohen Oberflächenspannungswerte fester Stoffe schon weitgehend der Fall, wenn die Radien der Kanten- und Eckenkrümmungen in der Gegend von  $1/1000$  mm liegen, was für gewöhnliche Begriffe noch einer recht hohen „Schärfe“ entspricht.

Diese Überlegung gilt offenbar auch noch weitgehend für von Flüssigkeiten umgebene Kristalle, wie in einer sehr schönen, auf Anregung von *P. P. Ewald* durchgeführten Arbeit von *A. Papapetrou* kürzlich gezeigt wurde<sup>12)</sup>. Sehr kleine Ammonchloridkriställchen (Dmr. mehrere  $\mu$ ) waren dort auch unter der Mutterlauge stets rund. Die dieser Arbeit entnommene Abb. 1 zeigt das Wachstum eines solchen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Kriställchens unter einer übersättigten Lösung<sup>13)</sup>.

<sup>9)</sup> Vgl. z. B. *A. Eucken*: Chemische Physik, Leipzig 1930, S. 248 ff.

<sup>10)</sup> *W. Thomson (Lord Kelvin)*, Philos. Mag. J. Sci. [4] **42**, 448 [1871].

<sup>11)</sup> *A. Eucken*, l. c. S. 237. Betr. fester Körper vgl. *A. E. van Arkel* u. *J. H. de Boer*: Chemische Bindung (übers. von *Li* u. *W. Klemm*), Hirzel, Leipzig, S. 240 ff.; *U. Hofmann*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 504 [1936] u. a.

<sup>12)</sup> *A. Papapetrou*, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **92**, 89 [1935].

<sup>13)</sup> Die soeben besprochene *Thomson*sche Gleichung läßt sich nach *W. Ostwald* unverändert auf die Löslichkeitserhöhung sehr feinteiliger Stoffe anwenden, wenn die Lösungen so verdünnt sind, daß in ihnen die klassischen Gesetze der Osmose gelten.  $p$  bedeutet dann die Löslichkeit des feinteiligen,  $p_s$  des grobteiligen Materials und  $\sigma$  die Oberflächenspannung des festen Körpers gegen seine Lösung.

<sup>5)</sup> *W. A. Roth* u. *F. Wiener*, Arch. Eisenhüttenwes. **7**, 455 [1933/34].

<sup>6)</sup> *R. S. Hilpert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2248 [1909]; *O. Bau-disch* u. *A. Welo*, Naturwiss. **14**, 1005 [1926].

<sup>7)</sup> *R. Fricke* u. *W. Zerrweck*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 52 [1937].

<sup>8)</sup> *R. Fricke* u. *E. v. Rennenkampff*, Naturwiss. **24**, 762 [1936]; *R. Fricke*, *F. Blaschke* u. *C. Schmitt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1731 [1938]. (Vgl. hierzu auch das am Schluß obigen Vortrages Gesagte).

Bei der Aufteilung einer bestimmten Stoffmenge in selbständige kleinere Teilchen mit einigermaßen in sich ausgeglichenen Oberflächenverhältnissen wird man also stärkere Erhöhungen des Dampfdruckes (bzw. der Affinität) nur dann erwarten können, wenn man schon in das Gebiet sehr kleiner Teilchen geht. In ihren Oberflächen nicht ausgeglichene Verteilungen können wohl auch bei höherer Teilchengröße besonders kleine Krümmungsradien an Ecken und Kanten besitzen, insbes. wenn Verklebungen der festen Teilchen untereinander die Stabilität solcher im Sinne von *Taylor* und *Schwab* „aktiven Stellen“ erhöhen.

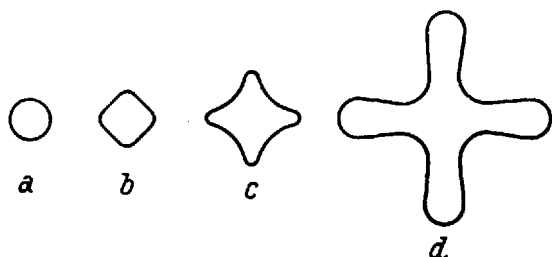


Abb. 1.

Es wird in der Literatur nicht immer auseinandergehalten, von was für einer Art von „aktiven Stellen“ die Rede sein soll. Die soeben definierten aktiven Stellen sind solche von besonders hohem Dampfdruck und hoher Reaktionsaktivität. Sie spielen infolgedessen für die jede Adsorption einleitende chemische Reaktion (im weitesten Sinne) und damit auch für die katalytische Aktivität eine ausschlaggebende Rolle (*Schwab*). Sie sind aber bestimmt keine Stellen, an denen ein fertiges Adsorbat besonders festgehalten wird. Letzteres ist vielmehr für Stellen mit nach außen konkaven Krümmungen von sehr kleinen Radien, also für gerade gegensinnig strukturierte aktive Stellen zu erwarten, über denen ein, ebenfalls nach der *Thomson*schen Gleichung abzuschätzender, besonders geringer Dampfdruck herrscht<sup>14)</sup>.

5. Zur Abschätzung der Änderung der freien Energie bzw. des Dampfdruckes bei Veränderung der Form der Oberflächen bedarf es der Kenntnis der Oberflächenspannung (in dyn/cm = freie Oberflächenenergie in erg/cm<sup>2</sup>) der festen Stoffe. Leider ist hier unser Wissen noch recht gering, was um so bedauerlicher ist, als eine Kenntnis der freien Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Temperatur ohne weiteres die Gesamtoberflächenenergie  $u_\sigma$  zu berechnen gestattet nach:

$$u_\sigma = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}.$$

Da  $u_\sigma$  andererseits calorimetrisch bestimmt werden kann (z. B. durch Messung von Lösungswärmen), ergäbe sich so ein Weg zur calorimetrischen Kontrolle der Werte von  $\sigma$ .

Eine der sehr wenigen Arbeiten über die freie Energie fester Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur ist die schöne Untersuchung von *Tammann* u. *Böhme* über die Schrumpfkraft von Goldlamellen<sup>15)</sup>. Diese Autoren fanden zwischen 700 und 850° Werte für  $\sigma$  von 1200–1150 dyn/cm, wonach sich ein  $u_\sigma$  von  $\sim 1550$  erg/cm<sup>2</sup> abschätzen läßt.

Für festes Kochsalz fand *Antonoff*<sup>16)</sup> nach einer komplizierteren Methode bei Zimmertemperatur  $\sigma = 315$  dyn/cm<sup>17)</sup>.

<sup>14)</sup> Betr. der Anlagerungsenergien an verschiedene Stellen von glattflächigen Kochsalzkristallen vgl. *J. N. Stranski*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **36**, 25 [1930]. S. a. *J. N. Stranski*, *Z. physik. Chem. Abt. B*, **11**, 342 [1931].

<sup>15)</sup> *G. Tammann* u. *W. Böhme*, *Ann. Physik* [5] **12**, 820 [1932].

<sup>16)</sup> *G. N. Antonoff*, *Philos. Mag. J. Sci.* [7] **4**, 792 [1927].

<sup>17)</sup> Zum Vergleich dieser Werte mit denen von Flüssigkeiten sei daran erinnert, daß Wasser bei 20° eine Oberflächenspannung von 72,8, Äthyläther eine solche von 17 und Quecksilber eine solche von 500 dyn/cm hat.

Für die Oberflächenspannung von Gips gegen seine wäßrige Lösung fand *Hulett*<sup>18)</sup> durch Anwendung der oben besprochenen *Thomson*schen Gleichung auf die Löslichkeitsunterschiede verschieden feinteiliger Präparate  $\sim 1000$  dyn/cm. *Papapetrou*<sup>19)</sup> fand entsprechend für festes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gegenüber seiner wäßrigen Lösung  $\sim 600$  dyn/cm.

Derartige Messungen sind meines Wissens bisher sonst nicht ausgeführt worden. Sie setzen ein außerordentlich sorgfältiges und gut durchdachtes Arbeiten sowie eine hohe Experimentierkunst voraus. Ganz besonders interessant wäre ein Studium der freien Oberflächenenergie von Kristallen in Abhängigkeit von der Art der Netzebenen<sup>20)</sup>.

6. Für die Bestimmung der gesamten Oberflächenenergie  $u_\sigma$  fester Stoffe besteht die Möglichkeit eines Vergleiches der Lösungswärmen verschiedener Proben desselben Stoffes mit pro Gewichtseinheit unterschiedlicher, aber für jede Probe bekannter Oberfläche. (Auflösung zu jeweils der gleichen Endkonzentration im gleichen Lösungsmittel).

Versuche in dieser Richtung wurden zuerst von *Lipsett*, *Johnson* u. *Maas*<sup>21)</sup> an Kochsalz angestellt. Da ihre kleinsten Kriställchen noch über 10000 Å groß waren, erhielten sie gegen grobkristallines Kochsalz nur einen Lösungswärmenunterschied von etwas über 1%, aus dem sich ein  $u_\sigma$  von  $\sim 400$  erg/cm<sup>2</sup> abschätzen läßt.

Um größere und damit sicherere Lösungswärmenunterschiede zu erhalten, ist es erforderlich, noch erheblich feinteiligeres Material zur Auflösung zu bringen. Allerdings ist dann die von *Lipsett*, *Johnson* u. *Maas* benutzte mikroskopische Teilchengrößen- und Teilchenformbestimmung durch eine andere zu ersetzen. Wir verwandten die röntgenographische<sup>22)</sup>. Diese Methode gestattet bei entsprechender Ausführung gleichzeitig eine Nachprüfung, ob die betr. Präparate normal durchkristallisiert sind oder ob bei ihnen noch andere die Lösungswärme erhöhende Besonderheiten der Struktur, wie Gitterstörungen, Gitterdehnungen, Beimengungen von amorphem Material usw. vorhanden sind<sup>23)</sup>. Für Materialien, bei denen letztere Einflüsse röntgenographisch nicht nachgewiesen wurden, fanden wir folgende Werte von  $u_\sigma$ :

Krist. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucit) <sup>24)</sup> . . . . .	330 erg/cm <sup>2</sup>
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>25)</sup> . . . . .	350 erg/cm <sup>2</sup>
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>26)</sup> . . . . .	560 erg/cm <sup>2</sup>
Gold <sup>27)</sup> . . . . .	670 erg/cm <sup>2</sup>

Die mittleren Primärteilchendimensionen der feinteiligsten der untersuchten Präparate waren in der gleichen Reihenfolge: 90·250 Å; 29 Å; 24 Å; 61 Å. Die angegebenen  $u_\sigma$ -Werte entsprachen gut faßbaren Unterschieden der Lösungswärmen der feinteiligsten gegenüber den betr. grobteiligen Präparaten, nämlich bis zu 9 kcal pro Mol. Auch ergab sich für die angeführten Fälle Linearität des Zusammenhangs zwischen der aus der mittleren Teilchen-

<sup>18)</sup> *G. A. Hulett*, *Z. physik. Chem.* **47**, 357 [1904].

<sup>19)</sup> *A. Papapetrou*, l. c.

<sup>20)</sup> Theoretische Überlegungen und Berechnungen hierzu vgl. bei *A. E. van Arkel* u. *J. H. de Boer*, l. c. S. 237 ff.

<sup>21)</sup> *S. G. Lipsett*, *F. M. G. Johnson* u. *O. Maas*, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 2701 [1928].

<sup>22)</sup> *M. v. Laue*, *Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem.* (Abt. A d. *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.*) **64**, 115 [1926]; *R. Brill*, ebenda **75**, 217 [1930].

<sup>23)</sup> Zusammenfassung der Literatur bei *R. Fricke*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **44**, 291 [1938]. S. a. *R. Brill* u. *M. Renninger*: *Ergebnisse der techn. Röntgenkunde*, VI, 141 [1938], Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig; *E. Gwinner* u. *R. Fricke*, *Z. physik. Chem. Abt. A*, im Druck.

<sup>24)</sup> *R. Fricke*, *R. Schnabel* u. *K. Beck*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **42**, 881 [1936].

<sup>25)</sup> *R. Fricke* u. *W. Zerrweck*, ebenda **43**, 52 [1937].

<sup>26)</sup> *R. Fricke*, *F. Niermann* u. *Ch. Feichtner*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 2318 [1937].

<sup>27)</sup> *R. Fricke* u. *F. R. Meyer*, *Z. physik. Chem. Abt. A*, **181**, 409 [1938].

größte berechneten molekularen Primärteilchenoberfläche und dem Wärmeinhalt. Diese Linearität wurde in solchen Fällen, bei denen irgendwelche Arten von Gitterstörungen auftraten, nicht gefunden.

Trotzdem können die oben angegebenen Zahlen nur Anspruch darauf erheben, ganz grob die Größenordnung der betr.  $u_{\sigma}$ -Werte widerzuspiegeln. Dies liegt einmal daran, daß man bei der Berechnung von Präparatoberflächen aus der röntgenographisch bestimmten mittleren Teilchengröße bestimmte Annahmen betr. Teilchenform und Größenverteilung der Teilchen machen muß, deren mehr oder weniger große Berechtigung sich nur sehr schwer nachprüfen läßt. Zum anderen aber ist hier zu bedenken, daß man röntgenographisch stets nur die mittleren Primärteilchendimensionen erfaßt, während die der Sekundärteilchenbildung zugrunde liegenden Verwachsungen und Verklebungen sicher auch von Einfluß auf die Lösungswärme sind, und zwar in verkleinerndem Sinne, so daß die aus den calorimetrischen Ergebnissen errechnete Oberflächenenergie zu klein wird. Dies scheint nach dem Vergleich mit den von Tammann u. Böhme auf anderem Wege erhaltenen Werten (vgl. oben) z. B. für das untersuchte Gold sehr stark der Fall zu sein. Die oben genannten Befunde einer Linearität zwischen berechneter Oberfläche und Wärmeinhalt sind demnach für die Erfassung der „tatsächlichen Oberfläche“ nicht beweisend.

7. Es gibt aber noch andere Einflüsse auf den Wärmeinhalt fester Stoffe, die an Bedeutung dem Einfluß der Oberflächenausbildung bestimmt nicht nachstehen, und zwar handelt es sich hier um die vorhin schon erwähnten **Störungen des Kristallgitterbaues** im weitesten Sinne. Solche Störungen sind: Vergrößerungen oder Verkleinerungen der Netzebenenabstände, unregelmäßige Verschiebungen von Netzebenen übereinander (manchmal bei Schichtengittern), Verbiegungen von Netzebenen, Abweichungen der Schwerpunkte von Atomen oder Atomgruppen von ihren Normallagen im Gitter u. a.

Im Prinzip können alle diese Störungen einfach periodisch, vielperiodisch bzw. unperiodisch, mit oder ohne Bevorzugung bestimmter Kristallrichtungen usw. auftreten und haben je nachdem ganz verschiedene Einflüsse auf Lage, Breite und Intensität der verschiedenen Interferenzlinien von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen.

Sie entstehen durch alle Arten von reaktiven Umwandlungen fester Körper bei tieferen Temperaturen, bei schneller Fällung aus Lösungen, bei Kondensation fester Stoffe aus der Gasphase, bei mechanischer Bearbeitung fester Stoffe usw. Die Stabilität der Störungen wird durch die Gegenwart von Fremdstoffen stark erhöht.

Im einzelnen auf all diese Störungsarten und ihre Nachweismöglichkeiten durch Untersuchung mit Röntgenstrahlen einzugehen, würde viel zu weit führen. Es wird deshalb bezüglich dieses Gebietes, um dessen Grundlagen und praktische Ausarbeitung sich Männer wie *M. v. Laue*, *P. Debye*, *J. Waller*, *C. G. Darwin*, *P. P. Ewald*, *R. Glocker*, *U. Dehlinger*, *J. Hengstenberg* u. *H. Mark*, *R. Brill*, *W. Boas*, *A. E. van Arkel*, *F. Wever* u. a. verdient gemacht haben, nur auf frühere Zusammenstellungen verwiesen<sup>28)</sup> und hier nur auf bestimmte Fälle eingegangen, welche von uns bezüglich des Zusammenhanges zwischen Gitterzustand und Erhöhung des Wärmeinhaltes bearbeitet wurden.

8. Ein verhältnismäßig einfacher Fall von Gitterstörung ist der einer über alle Netzebenen verteilten vollkommen unregelmäßigen, aber im Mittel bezüglich der einzelnen Netzebenen symmetrischen, nicht zu starken Verlagerung der Schwerpunkte von Atomen aus den Normallagen heraus.

<sup>28)</sup> *R. Fricke*, 1. c.; *R. Brill* u. *M. Renninger*, 1. c.; *E. Gwinner* u. *R. Fricke*, 1. c.; *A. Kochendörfer*, *Z. Metallkunde*, im Druck.

Die Netzebenen bleiben dabei an ihren richtigen Stellen erhalten, erscheinen aber gleichsam „aufgerauht“<sup>29)</sup>. Eine solche Aufrauung (= unregelmäßige oder vielperiodische Gitterstörung) wird nun normalerweise schon durch die Wärmeschwingungen bewirkt<sup>29a)</sup>. Es ist hier also der Einfluß der Wärmeschwingungen auf die Röntgeninterferenzen verstärkt durch die Überlagerung mit einer Art von „eingefrorenen Wärmeschwingungen.“

Nach *Debye* und *Waller* verursachen die Wärmeschwingungen keine Verbreiterungen der Röntgeninterferenzen, wohl aber eine Verminderung der Interferenzintensitäten, die mit steigendem Glanzwinkel zunimmt. Die Erkennung und Bestimmung dieser Art von Gitterstörungen kommt also im wesentlichen auf Intensitätsmessungen hinaus. Diese lassen sich aber nur dann einfach auswerten, wenn Einflüsse der „Primär“- und „Sekundär-extinktion“<sup>30)</sup> praktisch keine Rolle spielen, was für Pulverpräparate dann der Fall ist, wenn die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen bei ungedrehtem Stäbchen vollkommen glatte Linien besitzen und damit die mittlere Teilchengröße  $< \sim 10000 \text{ \AA}$  ist<sup>31)</sup>.

Bezüglich der Auswertung der Intensitätseffekte sei folgendes mitgeteilt:

9. Die integrale Intensität einer bestimmten Interferenz  $J_{hkl}$  einer *Debye-Scherrer*-Aufnahme eines nur aus einer Atomsorte aufgebauten Kristallgitters ist:

$$J_{hkl} = K p A \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \cdot \left| \sum_i F_i^2 \cdot e^{-2B \sin^2 \vartheta / \lambda^2} \right| \quad (1)$$

Hierin bedeutet:

$K$  eine für den ganzen Film konstante, von den Belichtungsbedingungen abhängige Größe,  $p$  die Häufigkeitszahl der betr. Fläche<sup>32)</sup>,  $A$  einen von Glanzwinkel, Stäbchenradius, sowie chemischer Zusammensetzung und Packungsdichte des zu untersuchenden Materials abhängigen Faktor, der die Absorption berücksichtigt,  $\vartheta$  den Glanzwinkel,  $|S|$  den Strukturfaktor,  $F$  den Atomformfaktor (sein Quadrat ist das Streuvermögen des Atoms in der betr. Richtung) und  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.  $B$  ist gleich  $8\pi^2 \overline{u_x^2}$ .  $u_x$  bedeutet die Amplitude einer Wärmeschwingung,  $u_x$  ihre Komponente in der  $x$ -Richtung unter der Voraussetzung gleicher mittlerer Störungen in allen Richtungen,  $\overline{u_x^2}$  ist das Mittel der Quadrate dieser Komponenten. In  $B$  steckt also der Einfluß der Temperatur auf die Intensität.

Ist dieser Temperatureinfluß durch unregelmäßige Gitterstörungen verstärkt, so kann man das so auffassen, daß zu obigem  $B$  additiv noch ein zweites hinzutritt, welches das Mittel der Quadrate der  $x$ -Komponenten der Störungsamplituden berücksichtigt<sup>33)</sup>. Nennen wir die die Wärmeschwingung berücksichtigenden Größen  $B'$  und  $u_x'$  und die die Störung berücksichtigenden  $B''$  und  $u_x''$ , so haben wir dann statt  $B$

$$B' + B'' = 8\pi^2 \overline{u_x'^2} + 8\pi^2 \overline{u_x''^2}.$$

Das letzte Glied von Gleichung (1) kann dann geschrieben werden:  $e^{-2B' \sin^2 \vartheta / \lambda^2} \cdot e^{-2B'' \sin^2 \vartheta / \lambda^2}$ . In der so gebildeten neuen Gleichung ist alles bekannt<sup>34)</sup> bis auf  $K$  und  $B''$ . Wenn wir den Ausdruck

<sup>29)</sup> *J. Hengstenberg* u. *H. Mark*, *Z. Physik* **61**, 435 [1930].

<sup>29a)</sup> Diese Aufrauungen werden tatsächlich irgendwie periodisch sein, d. h. aus einer Überlagerung von Perioden der verschiedensten Längen bestehen, weil die Ausschwingung eines Atomes aus seiner Ruhelage zwangsläufig die Stellung seiner Nachbaratome beeinflusst.

<sup>30)</sup> Vgl. z. B. *H. Ou* im Handbuch der Experimentalphysik VII, 2, 101 ff. [1928].

<sup>31)</sup> *R. Brill* u. *M. Renninger*, 1. c.; *M. Renninger*, *Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem.* (Abt. A d. *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.*) **89**, 344 [1934].

<sup>32)</sup> Vgl. z. B. *R. Glocker*: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Aufl., J. Springer, Berlin 1936, S. 220 ff. oder *H. Ou*, 1. c. S. 184 ff.

<sup>33)</sup> *G. W. Brindley* u. *F. W. Spiers*, *Philos. Mag. J. Sci.* **20**, 882 [1935]; *R. Brill*, *Z. Physik* **105**, 378 [1937]; *R. Fricke*, *O. Lohrmann* u. *W. Wolf*, *Z. physik. Chem. Abt. B* **37**, 60 [1937] u. **39**, 476 [1938].

<sup>34)</sup> Alles, was für Röntgeninterferenzen an Strukturfaktoren, Atomformfaktoren, Absorptionsgrößen, Einfluß der Temperatur usw. bis 1934 bekannt war, findet sich sehr praktisch zusammengestellt in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“, Verlag Bornträger 1935.

$F \cdot e^{-B' \sin^2 \theta / \lambda^2}$  als  $F_T$ , d. h. als Atomformfaktor für die Versuchstemperatur  $T$  schreiben, so heißt die neue Gleichung:

$$I_{hkl} = K p A \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \left| \sum_i f_i \right|^2 \cdot F_T^2 \cdot e^{-2B' \sin^2 \theta / \lambda^2}; \quad (2)$$

Bildet man den Quotienten der Intensitäten<sup>35)</sup> zweier Interferenzen der gleichen Aufnahme, so fällt das für den ganzen Film konstante  $K$  heraus und man kann  $B''$  berechnen.

Besonders einfach wird die Berechnung dann, wenn man neben der Aufnahme des Präparates mit unregelmäßigen Gitterstörungen die Aufnahme eines genügend feinteiligen (vgl. oben) Präparates hat, für das man Nichtvorhandensein röntgenographisch erfaßbarer Gitterstörungen annehmen kann. Für dieses ist  $B'' = 0$ . Das letzte Glied von Gl. 2 wird dann also 1 und fällt heraus. Bestimmt man nun das Verhältnis  $Q_J$  der Intensitäten von zwei bestimmten Interferenzen einmal für das gestörte und einmal für das ungestörte Gitter und bildet den Quotienten der beiden  $Q_J$ -Werte, so entfallen bei gleicher Absorption  $A$  in beiden Präparatenstäbchen alle Glieder obiger Gleichung bis auf die  $e$ -Funktion. Man erhält:

$$\frac{Q_J \text{ gest.}}{Q_J \text{ ungest.}} = e^{2B''/\lambda^2 (\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1)}, \text{ bzw.} \\ \ln \frac{Q_J \text{ gest.}}{Q_J \text{ ungest.}} = \frac{2B''}{\lambda^2} (\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1); \quad (3)$$

woraus  $B''$  leicht berechnet werden kann<sup>36)</sup>.

Die für diese einfache Berechnung vorauszusetzende gleiche Absorption in beiden Stäbchen läßt sich z. B. bei Verwendung geeigneter Capillaren<sup>37)</sup> durch Zumischen von Korkmehl<sup>38)</sup> erreichen<sup>39)</sup>, gegebenenfalls auch durch Aufstäuben einer sehr dünnen Präparatschicht auf sehr stark absorbierende Drähte<sup>40)</sup> oder Bleiglasstäbchen<sup>41)</sup> jeweils gleicher Dicke. Wegen der Gefahr einer ungleichmäßigen Bestäubung der verschiedenen Seiten muß aber in letzterem Fall das Stäbchen während der Aufnahmen gedreht werden, wodurch diese für Teilchengrößenbestimmungen un verwendbar werden, weil man kaum je so genau zentrieren kann, daß die Drehung der Stäbchen nicht doch kleine zusätzliche Linienverbreiterungen erzeugt.

Aus dem so ermittelten  $B''$  läßt sich nun die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Komponente der Störampplitude in der  $x$ -Richtung  $u_x$  nach  $B'' = 8\pi^2 u_x'^2$  berechnen.

Die gleiche Art der Auswertung läßt sich leicht auch auf beliebige mehratomige Gitter anwenden, wenn man annimmt, daß die Störung richtungsunabhängig und für die verschiedenen Atomarten dieselbe ist<sup>42)</sup>.

10. Für ein feinteiliges pyrophores Kupferpräparat<sup>43)</sup> fanden wir so die in Tab. 3 angegebenen Komponenten der mittleren Störampplituden in der  $x$ -Richtung. Die mittleren Amplituden selbst ergeben sich daraus durch Multiplikation mit  $\sqrt{3}$ .

Tabelle 3.  
Pyrophores Kupfer.

Verwandtes Intensitätsverhältnis	$\sqrt{\frac{B''}{8\pi^2}}$
111/200	0,14 Å
200/113	0,17 Å
111/220	0,13 Å
111/113	0,16 Å

im Mittel also 0,15 Å.

Für ein früher von uns untersuchtes pyrophores Eisenpräparat<sup>44)</sup> ergaben sich nach der ausführlichen Rechnung (ohne Mitbenutzung der Aufnahme des ungestörten Bezugs-

präparates) die in Tab. 4 wiedergegebenen mittleren Komponenten der Störampplituden.

Tabelle 4.  
Pyrophores Eisen.

Verwandtes Intensitätsverhältnis	$\sqrt{\frac{B''}{8\pi^2}}$
110/211	0,050 Å
211/220	0,089 Å
110/220	0,090 Å

also im Mittel 0,076 Å.

11. Aus den  $B''$  läßt sich nun für kubische Gitter andererseits auch die Temperatur berechnen, welche erforderlich wäre, um die betr. Gitterstörung durch Wärmeschwingungen zu erzeugen, wobei die Gitterstörung als „eingefrorene Wärmeschwingung“ (vgl. oben) betrachtet wird.

Denn es ist für ein kubisches Gitter mit einer Atomsorte nach Debye:

$$B = \frac{6 h^2}{m K \Theta} \left( \varphi(x) + \frac{1}{4} \right) \quad (4)$$

Hierin bedeutet  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m$  die Masse eines Atoms,  $K$  die Boltzmannsche Konstante und  $\Theta$  die „charakteristische Temperatur“ des betr. Stoffes nach der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme.  $x$  ist gleich  $\Theta/T$  und die Funktion

$$\varphi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1},$$

worin  $\xi$  die Integrationsvariable ist.

Die Funktion  $\varphi(x)$  ist in Abhängigkeit von  $x$  z. B. in den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“<sup>45)</sup> tabuliert, wo sich auch die erforderlichen Angaben über  $\Theta$  usw. finden.

Wenn Gleichung (4) zur Berechnung der „korrespondierenden Störtemperatur“  $T''$  benutzt werden soll, die zu  $B''$  gehört, so fällt sinngemäß das letzte Glied  $1/4$  fort, da dieses die „Nullpunkt-bewegung“ berücksichtigt, welche für Gitterstörungen keinen Sinn hat<sup>46)</sup>. Die Gleichung schreibt sich dann:

$$B'' = 8\pi^2 u_x'^2 = \frac{6 h^2}{m K T'' x''} \left( \frac{\varphi(x'')}{x''} \right); \quad (5)$$

Wir fanden so für die von uns untersuchten Präparate folgende Werte von  $T''$ : Für Cu 1100° und für Fe 570°.

Nach diesen „Temperaturen“ läßt sich die durch die betr. Gitterstörung verursachte Erhöhung des Wärmeinhaltes abschätzen unter der naheliegenden Annahme, daß diese Erhöhung nur dem potentiellen Anteil, also der Hälfte des an sich durch die betr. absolute Temperatur verursachten Wärmeinhaltes entspricht<sup>47)</sup>. An Hand des Verlaufs der spezifischen Wärmen der beiden Metalle von tiefsten Temperaturen an aufwärts fanden wir so für das betr. pyrophore Cu einen theoretischen Mehrgehalt an Wärme von 3,24 und für das pyrophore Eisen einen solchen von 1,45 kcal pro Grammatom<sup>48)</sup>.

Direkt calorimetrisch fanden wir in den genannten Arbeiten für das pyrophore Cu einen Mehrgehalt an Wärme von 2,95 und für das pyrophore Fe einen solchen von 1,4 kcal pro Grammatom gegenüber normalem Metall.

Diese Werte lassen sich aber nur im Falle des Fe direkt mit den theoretisch berechneten vergleichen. Denn dort gelang es, ein praktisch ungestörtes, nicht pyrophores Vergleichspräparat zu erhalten, dessen mittlere Teilchengröße sich von der des betr. pyrophoren Präparates nur sehr wenig unterschied<sup>49)</sup>. Die Übereinstimmung ist besser, als nach den

<sup>45)</sup> 1. c.

<sup>46)</sup> R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, 1. c.

<sup>47)</sup> D. h. also dem potentiellen Anteil der betr. elastischen Wärmeschwingungen. W. Boas, Z. Kristallogr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 96, 214 [1937].

<sup>48)</sup> R. Brill u. M. Renninger, 1. c., berechnen die Störtemperatur lieber aus  $(B' + B'')$  nach (4) wie eine Art zusätzlicher Temperaturerhöhung. Für die dadurch bedingte Erhöhung des Wärmeinhaltes wird die halbe spez. Wärme bei dieser zusätzlichen (also höheren) Temperatur eingesetzt. Weder die Berechnungsart von B. u. R. noch unsere ist ganz exakt (Vgl. R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, 1. c.). Beide liefern aber Maßzahlen, die sehr nahe beieinander liegen.

<sup>49)</sup> Der Unterschied war tatsächlich noch etwas kleiner, als bei Fricke, Lohrmann u. Wolf, 1. c., angegeben (240 und 315 Å).

<sup>35)</sup> Bez. der Messung der Intensitäten an Hand von Debye-Scherrer-Aufnahmen vgl. z. B. R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, 1. c. sowie R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, 1. c.

<sup>36)</sup> Vgl. hierzu auch W. Boas, Z. Kristallogr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 96, 214 [1937].

<sup>37)</sup> R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, 1. c., S. 67.

<sup>38)</sup> R. Glocker, 1. c., S. 160.

<sup>39)</sup> Vgl. z. B. R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, 1. c.

<sup>40)</sup> Versuche an aktivem Cu von R. Fricke u. F. R. Meyer, Z. physik. Chem. Abt. A, im Druck.

<sup>41)</sup> R. Brill u. H. Pelzer, Z. Kristallogr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 74, 147 [1930].

<sup>42)</sup> Vgl. E. Gwinner u. R. Fricke, Z. physik. Chem. Abt. A, im Druck; für zweiatomige kubische Gitter s. a. R. Brill, 1. c.

<sup>43)</sup> R. Fricke u. F. R. Meyer, 1. c.

<sup>44)</sup> R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, 1. c.

Fehlerquellen der theoretischen Berechnung erwartet werden kann.

Beim Kupfer dagegen hatte das pyrophore Präparat neben der Gitterstörung gleichzeitig eine erheblich geringere Teilchengröße (75 Å) als das ungestörte Vergleichspräparat (~1000 Å). Wenn man aber die ganze Erhöhung des Wärmeinhaltes beim pyrophoren Kupfer auf die vergrößerte Oberfläche zurückführen wollte, so würde die bestimmt zu hohe Gesamtoberflächenenergie von 2200 erg/cm<sup>2</sup> herauskommen, trotzdem das Kupferpräparat noch adsorptiv an Fe(III)-oxydhydrat gebunden war. Der den Wärmeinhalt erhöhende Einfluß der Gitterstörung ist also auch hier unverkennbar.

Es sei aber gleich betont, daß stärkere Gitterstörungen, trotzdem sie bestimmt für das Zustandekommen der Pyrophorität dieser Metalle günstig, dennoch keine unbedingt notwendige Voraussetzung dafür sind. Es genügt hier auch hohe Feinteiligkeit<sup>50)</sup>.

12. Praktisch nur durch unregelmäßige Gitterstörungen bewirkte Erhöhungen des Wärmeinhaltes bis zu über 1 kcal pro Grammolekül fanden wir auch bei aktiven Zinkoxyden<sup>51)</sup>. Unter der Annahme gleicher Störung für beide Atomsorten usw. entsprachen ihnen mittlere Störampplituden bis zu  $0,12 \cdot \sqrt{3} \text{ Å}^{52)}$ .

Hauptsächlich auf unregelmäßige Gitterstörungen zurückzuführen waren Erhöhungen des Wärmeinhaltes bis zu rund 5 kcal pro Mol, die wir bei vorsichtig durch Entwässerung von krist.  $\alpha\text{-FeOOH}$  erhaltenen aktiven  $\alpha\text{-Fe(III)-oxyden}$  beobachteten<sup>53)</sup>. Die mittlere Störampplitude betrug hier bis zu  $0,21 \cdot \sqrt{3} \text{ Å}^{52)}$ . Der Einfluß der Teilchengrößenunterschiede war hier nur gering<sup>54)</sup>.

13. Starke Gitterdehnungen fanden wir in Übereinstimmung mit W. Büssem u. F. Köberich<sup>55)</sup> bei durch vorsichtige Entwässerung von krist.  $\text{Mg(OH)}_2$  gewonnenem aktiven  $\text{MgO}$ . Die calorimetrische Untersuchung ergab für Präparate von gleicher Teilchengröße, aber verschiedener Gitterdehnung, Unterschiede des Wärmeinhaltes bis zu 1,7 kcal pro Mol, die größenordnungsmäßig denen entsprachen, die man aus den Unterschieden der Gitterdehnungen auf Grund der Madelung-Bornschen Theorie der Gitterenergie berechnen kann<sup>56)</sup>. Diese calorimetrisch gefundenen Unterschiede im Wärmeinhalt waren offenbar nur deshalb kleiner als die theoretisch berechneten, weil die gedehnten  $\text{MgO}$ -Gitterteilchen auf Resten von  $\text{Mg(OH)}_2$  aufgewachsen und so stabilisiert waren.

Die aktivsten  $\text{MgO}$ -Präparate hatten gegenüber stabilem  $\text{MgO}$  einen um 2,7 kcal erhöhten Wärmeinhalt. Diese Erhöhung war aber nicht nur durch Gitterdehnung, sondern auch durch Oberflächenunterschiede verursacht.

Besonders starke Vergrößerungen des Wärmeinhaltes beobachtet man bei röntgenographisch nahezu amorphen festen Stoffen<sup>56a)</sup>. So fanden R. Fricke u. L. Klenk bei röntgenographisch fast amorphen  $\alpha\text{-Eisen(III)-oxyden}$  Erhöhungen

des Wärmeinhaltes bis über 13 kcal pro Mol<sup>57)</sup>. Verschiedene Ursachen der Erhöhungen des Wärmeinhaltes fanden sich bei aktivem  $\text{CuO}^{58)}$  (bis zu 1,45 kcal, verursacht durch geringe Teilchengröße und Beimengungen von amorphem Material), sowie beim  $\text{BeO}^{59)}$  (bis zu 1,25 kcal, verursacht durch geringe Teilchengröße und Gitterstörungen).

14. Einfach periodisch angeordnete Gitterstörungen treten vielleicht bei plastisch deformierten Metallen auf. Sie können auf Debye-Scherrer-Aufnahmen, abgesehen von Intensitätseffekten, auch Interferenzverbreiterungen erzeugen<sup>60)</sup>. Die durch Kaltbearbeitung von Metallen erzeugten Verbreiterungen haben aber einen ganz anderen Gang mit steigendem Glanzwinkel, als die durch geringe Teilchengröße bedingten. Sie beginnen erst bei verhältnismäßig hohen Glanzwinkeln merklich zu werden und steigen dann nach  $\vartheta = 90^\circ$  hin schnell an<sup>61)</sup>. Sie gehen zudem i. allg. nur bis zu solchen Größen hinauf, welche noch einer ziemlich hohen Teilchengröße ( $>500 \text{ Å}$ ) entsprechen<sup>62)</sup>. Entsprechendes gilt für Kristallgitterblöckchen mit von Block zu Block etwas wechselnden, aber in jedem Block praktisch konstanten Netzebenenabständen.

Trotz des großen Interesses für die Metallkunde ist über die Art dieser Gitterstörungen und vor allem auch über ihre Beziehung zum Wärmeinhalt nur sehr wenig bekannt<sup>63)</sup>, so daß ich hier nicht näher darauf eingehen möchte. Ebenso sei auch auf den Fall der unregelmäßigen Verschiebung von Netzebenen übereinander bei Schichtengittern<sup>64)</sup> hier nur hingewiesen.

15. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Fragen der Korngröße und der Gitterstörung im allgemeinsten Sinne insofern innerlich zusammenhängen, als die äußerste Netzebene eines Kristalles von der darunter liegenden sicher nicht den sonst für das Gitter charakteristischen Abstand hat. Auch für den Abstand zwischen der zweiten und dritten Netzebene sind noch Anomalien zu erwarten<sup>65)</sup>. Solche Anomalien werden im Gesamtverhalten von Körpern mit sehr großer Oberflächenentwicklung sicher Erscheinungen bewirken können, die den durch bestimmte „Gitterstörungen“ verursachten nahestehen, wie z. B. röntgenographisch eine Verminderung der Intensitäten bestimmter Interferenzen<sup>66a)</sup> und eine entsprechende Erhöhung der diffusen Schwärzung. Dieses grundlegend wichtige, aber schwer zu bearbeitende Problem konnte erst in neuester Zeit exakt angegriffen werden<sup>66)</sup>, so daß wirklich gesicherte Ergebnisse erst in sehr geringer Zahl vorliegen.

<sup>57)</sup> R. Fricke u. L. Klenk, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 617 [1935].

<sup>58)</sup> R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1744 [1938].

<sup>59)</sup> R. Fricke u. J. Lüke, Z. physik. Chem. Abt. B. **23**, 319 u. 330 [1933].

<sup>60)</sup> U. Dehlinger: Gitteraufbau metallischer Systeme, Band I, des Handbuches der Metallphysik, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1935, S. 33ff.

<sup>61)</sup> A. Kochendörfer, Z. Metallkunde, im Druck.

<sup>62)</sup> R. Brill u. M. Renninger, l. c.; A. Kochendörfer, l. c.

<sup>63)</sup> Vgl. z. B. W. Boas, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **96**, 214 [1937] u. **97**, 354 [1937].

<sup>64)</sup> H. Arnfeldt, Ark. Mat. Astron. Fysik Ser. B. **23**, 1 [1932]; U. Hofmann u. D. Wilm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 504 [1936]; R. Fricke, R. Schnabel u. K. Beck, ebenda **42**, 881 [1936].

<sup>65)</sup> Vgl. z. B. die bei A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, l. c., angegebene Literatur; U. Hofmann u. D. Wilm, l. c. u. a. a. O.

<sup>66a)</sup> Nämlich der Interferenzen der die Teilchen begrenzenden Netzebenen.

<sup>66)</sup> Vgl. die bei Th. Schoon, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 498 [1938], gegebene Übersicht; ferner P. A. Thießen, diese Ztschr. **51**, 318 [1938]; P. A. Thießen u. Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. B. **86**, 195 [1937]; G. I. Finch u. S. Fordham, Proc. physic. Soc. **48**, 85 [1936].

<sup>50)</sup> R. Fricke u. F. R. Meyer, l. c. Vgl. hierzu auch die Arbeit über aus Eisencarbonyl hergestelltes pyrophores Eisen von A. Winkel u. R. Haul, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 611 [1938], und die Diskussion dazu.

<sup>51)</sup> R. Fricke u. P. Ackermann, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 177 [1933]; R. Fricke u. K. Meyring, ebenda **230**, 366 [1937].

<sup>52)</sup> E. Gwinner u. R. Fricke, l. c.

<sup>53)</sup> R. Fricke u. P. Ackermann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 630 [1934]. Zusammen mit W. Dürr (bisher unveröffentlicht) konnten an entsprechend hergestellten  $\alpha\text{-Fe(III)-oxyden}$  sogar Erhöhungen des Wärmeinhaltes bis über 7 kcal pro Mol gemessen werden.

<sup>54)</sup> Vgl. a. R. Fricke, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 138 [1937].

<sup>55)</sup> W. Büssem u. F. Köberich, Z. physik. Chem. Abt. B. **17**, 310 [1932].

<sup>56)</sup> R. Fricke u. J. Lüke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 174 [1935].

<sup>56a)</sup> Der Begriff „röntgenographisch amorph“ deckt sich natürlich nicht mit dem gewöhnlichen Begriff „amorph“. Vgl. dazu E. Gwinner u. R. Fricke, l. c.



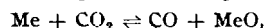
**Chemische Auswirkungen der erhöhten Aktivität.**

16. Hier seien zunächst ältere Beobachtungen von A. Mittasch am Reaktionssystem  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$  genannt: Beim Übergang von Nickelblech zu Nickelstaub verschob sich das Gleichgewicht stark nach rechts<sup>67)</sup>.

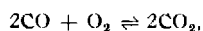
Von besonderem Interesse ist die Abhängigkeit der Zersetzungsdrucke von Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten, Oxalaten usw. von der Korngröße bzw. der Oberflächenentwicklung. Dieses Problem hat in neuerer und neuester Zeit immer wieder eine Bearbeitung gefunden. Aus der Vielzahl wichtiger Untersuchungen seien hier nur einige wenige herausgegriffen.

R. Schenck u. Mitarb. verwendeten und verwenden u. a. mit großem Erfolg ein Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoffdrucken, das auf folgendem Gedankengang beruht<sup>68)</sup>:

Läßt man auf ein Metall Kohlendioxyd einwirken, so stellt sich z. B. für ein zweiwertiges Metall folgendes Gleichgewicht ein:



in dem also bei bestimmter Temperatur je nach Metall und Metalloxyd CO und  $\text{CO}_2$  in einem ganz bestimmten Konzentrations- (Partialdruck-) Verhältnis zueinander stehen. Wegen des gleichzeitig erforderlichen Gleichgewichtes



dem die MWG-Konstante

$$K = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2}$$

entspricht, läßt sich der im Gleichgewicht vorhandene Sauerstoffdruck bei bekanntem K nach

$$[\text{O}_2] = \frac{K [\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2}$$

berechnen oder: Bei konstanter Temperatur ist der Sauerstoffdruck proportional

$$[\text{CO}_2]^2 / [\text{CO}]^2.$$

Das Verfahren eignet sich ganz besonders für die Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes über den Oxyden unedler Metalle, während die  $\text{O}_2$ -Drucke über den Oxyden edler Metalle der direkten Messung zugänglich sind.

Schenck u. Mitarb. maßen u. a. in dieser Weise die Oxydations-Reduktions-Gleichgewichte über fein verteilten und über kompakten Metallen. Sie fanden für die Gleichgewichte über bestimmten Anteilen von „Schwammeisen“ erheblich niedrigere  $\text{O}_2$ -Drucke als über normalem Eisen<sup>69)</sup>, und zwar entsprechend einer Erhöhung der Reaktionswärme von mehreren hundert cal pro g-Atom (berechnet aus den beiden Gleichgewichtskonstanten an Hand der Nernstschen Näherungsgleichung).

Bei Palladiummohr ergab sich gegenüber normalem Palladium ganz entsprechend sogar eine Erhöhung der Oxydationswärme von 1800 cal<sup>70)</sup>. Hier wurden die  $\text{O}_2$ -Drucke direkt gemessen.

Zum Verständnis dieser starken Beeinflussungen der Gleichgewichtslagen und Reaktionswärmen sei sofort hervorgehoben, daß sie selbstverständlich durch den Zustand beider festen Phasen des Bodenkörpers bedingt sind. Es ist nicht zugänglich, wie das z. T. von anderen Autoren versucht wurde, z. B. den Zersetzungsdruck eines Oxyds oder Carbonats nur in Zusammenhang mit der Korngröße des Oxyds oder Carbonats bringen zu wollen. Der Zustand des Abbauproduktes ist für den zu beobachtenden Gleichgewichtsdruck ebenso wichtig wie der des ein Gas abspaltenden festen Stoffes, und es ist grundsätzlich durchaus möglich, auch an sehr feinteiligen oder aus anderen Gründen

einen stark erhöhten Wärmeinhalt besitzenden z. B. Oxyden annähernd normale Zersetzungsdrucke zu messen, wenn das bei der Zersetzung entstehende Metall oder niedere Oxyd ebenfalls einen gegenüber dem Normalzustand stark erhöhten Wärmeinhalt besitzt.

In obigen, aus den Schenckschen Arbeiten entnommenen Fällen ist es so, daß erhöhter Energieinhalt des Metalls den  $\text{O}_2$ -Druck verkleinert und erhöhter Energieinhalt des Oxyds den  $\text{O}_2$ -Druck vergrößert. Wie man sieht, überwiegt dort der Einfluß der Aktivitätserhöhung des Metalls.

17. Besonders große Einflüsse des Zustandes sowohl der abzubauenen Stoffe als auch der Abbauprodukte auf die Gleichgewichtsdrucke fanden sich bei den vielen Abbaubisubaren und -isothermen, welche von G. F. Hüttig, A. Simon, P. A. Thießen, H. B. Weiser und W. O. Milligan, sowie anderen Forschern und deren Mitarbeitern an Hydroxyden und Oxydhydraten aufgenommen wurden, um Zusammensetzung und Beständigkeit der betr. Hydroxyde und ihrer Abbauprodukte festzulegen<sup>71)</sup>. Nachdem die große Variabilität der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Hydroxyde und Oxydhydrate, nämlich deren starke Fähigkeit zur Alterung und Bildung allotroper Formen auf Grund von Arbeiten vieler, darunter vor allem auch der gerade genannten Autoren und des Vortr. bekanntgeworden war<sup>72)</sup>, wurde zwar auf die präparative, analytische, röntgenographische usw. Definition des tensimetrisch zu untersuchenden Hydroxyds bald sehr viel Wert gelegt. Trotzdem zeigten sich noch große experimentelle Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit der Abbaukurven, ganz abgesehen von der überaus schlechten Übereinstimmung der aus den Gleichgewichtsdrucken berechneten Reaktionswärmen mit den calorimetrisch bestimmten. In vereinzelt Fällen wurde tensimetrisch nicht einmal die z. B. durch Umwandlungsversuche unter Lösungsmitteln sicher feststellbare Stabilitätsreihenfolge verschiedener allotroper Formen desselben Hydroxyds gefunden. Lediglich die Erfassung der betr. Phasen war tensimetrisch möglich<sup>73)</sup>. Die gemessenen Gleichgewichtsdrucke waren aber alle mehr oder weniger undefiniert. Als Ursache dieser Erscheinungen stellte sich bald heraus, daß die durch Abbau der Hydroxyde bei den dazu erforderlichen verhältnismäßig tiefen Temperaturen entstehenden Produkte „aktiv“ waren und erst langsam in ihren Normalzustand übergingen<sup>74)</sup>. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes ließen sich denn auch Gleichgewichtsdrucke messen, die mit den Stabilitätsreihenfolgen der Hydroxydmodifikationen besser in Einklang standen<sup>75)</sup>.

Es gelang dann weiterhin dem Vortr. und Mitarb., direkt festzustellen, daß die bei tiefer Temperatur gewonnenen Abbauprodukte, also insbes. die betr. Oxyde, einen gut meßbar erhöhten Wärmeinhalt hatten<sup>76)</sup>. Entsprechende Beobachtungen waren schon wesentlich früher von de Forcrand gemacht worden<sup>77)</sup>. Sie waren aber entweder nicht beachtet oder angezweifelt worden, letzteres wohl größtenteils deshalb, weil die Ursachen der beobachteten

<sup>71)</sup> Literatur bei R. Fricke u. G. F. Hüttig: „Hydroxyde und Oxydhydrate“, mitbearbeitet von H. Zocher u. H. Sächling, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1937.

<sup>72)</sup> Fricke-Hüttig, l. c. Vgl. a. z. B. J. Böhm u. H. Niclussen, Z. anorg. allg. Chem. **132**, 1 [1924]; J. Böhm, ebenda **149**, 203 [1925]; R. Fricke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **26**, 129 [1920] und **30**, 393 [1924], sowie Kolloid.-Z. **49**, 229 [1929].

<sup>73)</sup> Wie die Untersuchungen von P. A. Thießen u. Mitarb. zeigten, war hier die tensimetrische Untersuchung der röntgenographischen bei bestimmten Oxydhydraten sogar überlegen.

<sup>74)</sup> Z. B. G. F. Hüttig u. E. v. Wittgenstein, Z. anorg. allg. Chem. **171**, 323 [1928].

<sup>75)</sup> R. Fricke u. H. Severin, ebenda **205**, 287 [1932].

<sup>76)</sup> Erste Arbeit: R. Fricke u. B. Wullhorst, ebenda **205**, 127 [1932].

<sup>77)</sup> R. de Forcrand, Ann. chim. phys. (7) **27**, 26 [1902] u. a. a. O.

<sup>67)</sup> A. Mittasch, Z. physik. Chem. **40**, 39 u. 46 [1902].

<sup>68)</sup> Zusammenfassung bei R. Schenck, diese Ztschr. **49**, 649 [1936].

<sup>69)</sup> R. Schenck, Th. Dingmann, P. H. Kirscht u. H. Wesselkock, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 97 [1929].

<sup>70)</sup> R. Schenck u. F. Kurzen, ebenda **220**, 97 [1934].

Erhöhungen des Wärmeinhaltes damals noch nicht definiert werden konnten. Wie im ersten Teil auseinandergesetzt, gelang es mir weiterhin zusammen mit meinen Mitarbeitern, für eine größere Zahl von bei tieferen Temperaturen dargestellten Oxyden und Metallen die Ursachen der gleichzeitig festgestellten, z. T. sehr beträchtlichen Vergrößerungen der Wärmeinhalte auf röntgenographischem Wege aufzuklären.

Es konnte auch direkt gezeigt werden, wie bei Entwässerung eines krist. Hydroxyds bei tieferer Temperatur zunächst energiereiches Oxyd entsteht, welches bei Temperatur unter Stillstand des weiteren Wasserentzuges, also neben dem Rest des betr. Hydroxyds, unter Zurückgehen des Wärmeinhaltes „altert“<sup>78)</sup>.

Gleichzeitige Bestimmungen des Wärmeinhaltes der als Ausgangsmaterialien verwandten krist. Hydroxyde<sup>79)</sup> ergaben die Bildungswärme dieser Hydroxyde aus Wasser und den verschiedenen energiereichen Sorten der betr. Oxyde. Aus diesen Bildungswärmen ließen sich nach der *Nernstschen* Näherungsgleichung die Zersetzungsdrucke der betr. Hydroxyde im Gleichgewicht mit den verschiedenen energiereichen Oxyden berechnen. Die sich so ergebenden Zersetzungsdrucke waren in Übereinstimmung mit den direkten Dampfdruckmessungen (vgl. oben) je nach Energiereichtum des betr. Oxyds sehr verschieden. Tab. 5 enthält einige Beispiele.

Tabelle 5.

Art des Hydroxyds	Theoret. Zersetzungsdruck in mm Hg bei 20° im Gleichgewicht mit:		Literaturstelle
	aktivem Oxyd	inaktivem Oxyd	
Krist. Cu(OH) <sub>2</sub> .....	20	250	<sup>1)</sup>
ε-Zn(OH) <sub>2</sub> .....	2	19	<sup>2)</sup>
γ-Zn(OH) <sub>2</sub> .....	3,5	32	<sup>2)</sup>
Krist. Mg(OH) <sub>2</sub> .....	1,4 · 10 <sup>-5</sup>	1,5 · 10 <sup>-4</sup>	<sup>3)</sup>
α-FeOOH.....	3 · 10 <sup>-2</sup>	95	<sup>4)</sup>
γ-FeOOH.....	2,5 · 10 <sup>-6</sup>	150	<sup>5)</sup>
α-Be(OH) <sub>2</sub> .....	2,5	7,7	<sup>6)</sup>
β-Be(OH) <sub>2</sub> .....	11,0	126	<sup>6)</sup> u. <sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> R. Fricke, E. Guinier u. Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1744 [1938].

<sup>2)</sup> R. Fricke u. K. Meyring, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 306 [1937].

<sup>3)</sup> R. Fricke u. J. Lüke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 174 [1935].

<sup>4)</sup> R. Fricke u. P. Ackermann, ebenda **40**, 630 [1934].

<sup>5)</sup> R. Fricke u. W. Zerrweck, ebenda **43**, 52 [1937].

<sup>6)</sup> R. Fricke u. B. Wulhorst, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 127 [1932].

<sup>7)</sup> R. Fricke u. J. Lüke, Z. physik. Chem. Abt. B **23**, 319 [1933].

Es ergibt sich daraus mit aller wünschenswerten Klarheit, daß Zersetzungsdrucke, die bei Temperaturen eingestellt wurden, bei denen die Ordnungs- und Sammelkristallisationsgeschwindigkeit des Abbauproduktes noch klein ist, eine Bedeutung praktisch nur für die betr. Untersuchungsreihe selbst besitzen, da eine Reproduktion aller Einzelheiten solcher Untersuchungsreihen erfahrungsgemäß kaum möglich ist. Eine größere Geschwindigkeit von Sammelkristallisationen und Umordnungen ist nach den Erfahrungen von *Tammann* und seiner Schule betr. Reaktionen im festen Zustand erst oberhalb der betr. halben absoluten Schmelztemperatur zu erwarten.

Leider verbietet der Raum, auf die mit dem soeben Auseinandergesetzten eng zusammenhängenden interessanten Arbeiten über die Kinetik solcher heterogenen Reaktionen von *G. F. Hüttig* u. Mitarb.<sup>80)</sup>, *J. Zawadzki* u. *S. Bretsznajder*<sup>81)</sup> und anderen näher einzugehen.

<sup>78)</sup> R. Fricke u. P. Ackermann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 630 [1934].

<sup>79)</sup> Vgl. die oben zitierten Arbeiten von R. Fricke u. Mitarb. über den Wärmeinhalt verschieden aktiver Oxyde.

<sup>80)</sup> *G. F. Hüttig* in *Fricke-Hüttig*, l. c., S. 587 ff.; *Ch. Slonim*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 444 [1930] u. a. a. O.

<sup>81)</sup> Letzte Arbeit: *J. Zawadzki* u. *S. Bretsznajder*, Z. physik. Chem. Abt. B. **40**, 158 [1938].

18. Besonders hervorgehoben sei, daß ganz sicher manche in der Literatur vorhandene Unstimmigkeiten in den calorimetrischen Befunden verschiedener Autoren nicht nur auf Einflüsse von Allotropieerscheinungen (vgl. oben), sondern auch auf solche von Oberflächenentwicklung, Gitterstörungen usw. zurückzuführen sind. Die von dieser Seite kommenden Einflüsse können, wie wir gesehen haben, viel größer sein, als man früher anzunehmen geneigt war. Die analytische Untersuchung der zu calorimetrierenden Stoffe (bei Verwendung des Verbrennungscalorimeters auch eventueller fester Verbrennungsprodukte) sollte stets durch eine röntgenographische ergänzt werden, insbes. dann, wenn man es mit kryptokristallinen Materialien zu tun hat. Hier ist auch eine Auswertung der Linienbreiten und Intensitäten<sup>82)</sup> der Röntgenaufnahmen unerlässlich.

19. Besonders wichtige Erkenntnisse bezüglich der Entstehung und Reaktionsfähigkeit aktiver fester Stoffe verdanken wir *J. A. Hedvall*. Von ihm stammt insbes. die Entdeckung der Tatsache, daß die festen Stoffe bei allotropen Umwandlungen vorübergehend einen Zustand besonders hoher Reaktionsfähigkeit durchschreiten (*Hedvall-Effekt*)<sup>83)</sup>.

Solche Zustände hoher Reaktionsfähigkeit bilden sich vorübergehend aber auch bei chemischen Reaktionen im festen Zustand aus, deren experimentelle Erforschung wiederum zuerst von *Hedvall*, später auch von *Tammann* und dessen Schülern, sowie von *C. Wagner*, *W. Jost*, *W. Seith*, *H. Reinhold* u. a., mit großem Erfolg in Angriff genommen wurde<sup>84)</sup>. Die Entdeckung und Untersuchung solcher aktiven Zwischenstufen bei Reaktionen im festen Zustand verdanken wir außer *Hedvall* in erster Linie *Hüttig*, *Jander*, *Fischbeck* und deren Schülern. *Hüttig*<sup>84)</sup> und *Jander*<sup>85)</sup> erhitzten z. B. verschiedene Anteile eines Gemenges eines zweiwertigen und eines dreiwertigen Oxyds von für die Bildung des betr. Spinells passender Zusammensetzung bestimmte Zeiten auf verschiedenen hohen Temperaturen und untersuchten die Eigenschaften der Gemengproben nach dem Wiederabkühlen auf Zimmertemperatur. In Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur fanden sie so durchweg 2 Maxima der Aktivität bezüglich Adsorptionsfähigkeit, katalytischem Wirkungsgrad u. a. Das zweite Maximum lag ungefähr da, wo die einsetzende Reaktion am ersten Auftreten von Spinellinterferenzen im Debyeogramm erkennbar wurde, das erste aber schon davor, d. h. in einem Bereich tieferer Vorerhitzungstemperatur.

Letzteres Maximum ist nach *Hüttig* wahrscheinlich durch Diffusion einer dünnen, vielleicht nur monomolekularen Schicht des leichter diffundierenden Oxyds auf die Oberfläche des anderen zu erklären („Abdeckungsperiode“); das zweite Maximum dagegen hängt offenbar mit besonderen Zuständen der Kristallite der neu entstehenden Phase zusammen.

Schon vor mehreren Jahren konnte ich zusammen mit *L. Klenk*<sup>86)</sup> nachweisen, daß die Kristallite von aus fester, röntgenographisch amorpher Phase bei nicht zu hohen Temperaturen herauswachsendem α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein stark unregelmäßig gestörtes Gitter besaßen. Wir führten das darauf zurück, daß eine Kristallisation aus fester Phase ein wesentlich stärker behinderter Vorgang sein muß, als eine Kristallisation aus flüssiger oder aus Gasphase. In allerneuester Zeit konnten nun *W. Jander* u. *Pfister* anlässlich einer Untersuchung über die Zwischenzustände bei der Bildung des Magnesium-Aluminium-Spinells aus den Oxyden

<sup>82)</sup> Vgl. das oben hierzu Gesagte.

<sup>83)</sup> Die Literatur findet sich zusammengefaßt bei *J. A. Hedvall*: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1938.

<sup>84)</sup> Letzte Arbeit: *G. F. Hüttig* u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 [1938].

<sup>85)</sup> Letzte Arbeit: *W. Jander* u. *H. Pfister*, ebenda **239**, 95 [1938].

<sup>86)</sup> R. Fricke u. L. Klenk, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 617 [1935].



nachweisen, daß auch hier die ersten sich bildenden Spinellkriställchen noch stark unregelmäßig gestörte Gitter besaßen, welche erst bei weiterer Temperatursteigerung in die normalen Gitter übergingen<sup>87)</sup>. Den gleichen Befund erhob Votr. zusammen mit Dürr u. Gwinner bezüglich bei tieferer Temperatur aus den Oxyden sich bildender Kriställchen des Zink-Eisen-Spinells (Franklinit)<sup>88)</sup>.

Durch alle diese Befunde dürfte die Ursache der großen Aktivität von bei nicht zu hoher Temperatur aus fester Phase sich neu bildenden Kristallen geklärt sein. Wieweit noch andere, den Wärmeinhalte und die Aktivität erhöhende Effekte, wie z. B. röntgenographisch amorphe Oberflächenhäute der reagierenden Oxydkriställchen usw., für das Zustandekommen des Aktivitätsmaximums bei der eigentlichen Reaktion im festen Zustand (zweites Maximum) verantwortlich zu machen sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Desgleichen bedarf die Frage des Charakters des ersten Maximums noch eingehender Bearbeitung.

20. Kurz sei noch auf ein anderes, in der schon genannten Arbeit zusammen mit W. Dürr gewonnenes Ergebnis eingegangen. In dieser Arbeit wurden ebenfalls für die Spinellbildung passende stöchiometrische Gemenge von aktivem Zinkoxyd mit verschiedenen Eisen(III)-oxyden und -hydroxyden auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden von den einzelnen Proben die Lösungswärmen in stets demselben Säuregemisch bestimmt. Ein Teil der Ergebnisse ist in Abb. 2 wiedergegeben.

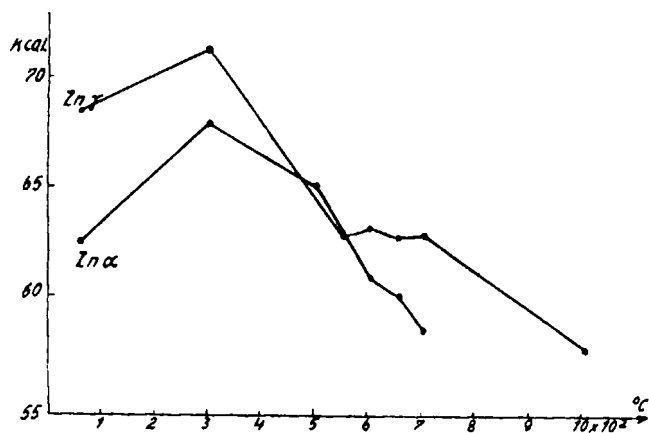


Abb. 2.

Auf der Abbildung sind in Richtung der Abszisse die Vorerhitzungstemperaturen, in Richtung der Ordinate die molekularen Lösungswärmen in kcal pro Gramm-Molekül Zink-Eisen-Spinell eingetragen. Die an den einzelnen Kurvenzügen stehenden Symbole Zn-α und Zn-γ bedeuten Mischungen jeweils des gleichen aktiven Zinkoxyds mit der passenden Menge α-FeOOH bzw. γ-FeOOH.

Man ersieht aus der Kurve, daß mit steigender Vorerhitzungstemperatur die Lösungswärme entsprechend der zunehmenden Entwässerung der Hydroxyde zunächst zunimmt, um weiterhin mit zunehmender Gitterordnung und Sammelkristallisation der entstandenen Oxyde abzunehmen. Diese Abnahme wird aber bei noch höheren Temperaturen vorübergehend deutlich schwächer oder sogar ganz aufgehalten (Zn-γ). Gerade dieses Gebiet der vorübergehenden Schwächung der Abnahme der Lösungswärmen war aber

nach Ausweis der Röntgenogramme das Gebiet kräftig einsetzender Spinellbildung.

Da die Reaktion natürlich nur unter Verminderung der freien Energie verlaufen kann, der Gesamtwärmeinhalte aber in einem Falle trotz fortschreitender Reaktion sogar konstant bleibt, so kann der calorimetrische Befund nur gleichbedeutend sein mit einer starken Erhöhung der Wärmekapazität bzw. der Entropie des reagierenden Systems. Es muß der weiteren Forschung vorbehalten bleiben zu klären, ob die beobachteten Entropievermehrungen durch die bereits sichergestellten unregelmäßigen Gitterstörungen des neu entstehenden Spinells (vgl. oben) allein verursacht werden<sup>89)</sup>.

21. Eine besonders interessante Form der Aktivitätserhöhung fanden Schenck u. Mitarb. bei ihren oben bereits besprochenen Forschungen über Oxydations-Reduktions-Gleichgewichte von Metall-Metalloxyd-Systemen<sup>90)</sup>. Es stellte sich nämlich heraus, daß Metalle (z. B. Fe, Co, Ni) wesentlich unedler, ihre niedersten Oxyde also schwerer reduzierbar werden, wenn dem Bodenkörper ein Oxyd eines noch unedleren Metalls (z. B. von Mg oder Al) beigegeben wird, mit dem das zu reduzierende Oxyd Mischkristalle oder eine chemische Verbindung, wie z. B. Spinell, bildet. Über dem betr. System werden dann im Gleichgewicht erheblich kleinere Sauerstoffdrucke bzw. kleinere Werte von  $[CO_2]^2/[CO]^2$  beobachtet, als über dem Metall im Gleichgewicht nur mit seinem eigenen Oxyd, bzw. mit seinem eigenen Oxyd neben einem anderen, schwerer reduzierbaren Oxyd, mit dem aber Mischkristall- oder Spinellbildung usw. nicht eintritt.

Die beobachteten Effekte sind z. T. außerordentlich hoch, vor allem dann, wenn außer dem mit dem zu reduzierenden einen Spinell bildenden Sesquioxyd (z. B. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) noch ein anderes Oxyd (z. B. MgO) zugegeben wird, welches sowohl mit dem zu reduzierenden Oxyd Mischkristalle als auch mit dem Sesquioxyd einen Spinell bildet, so daß auch noch 2 Spinelle sich ineinander lösen können. Bei NiO erreichten Schenck u. Mitarb. so Erniedrigungen des Sauerstoffdrucks bis auf  $1/50000$ .

Wenn man nach  $A = -RT \ln K$  die diesen Änderungen der Gleichgewichtsdrucke entsprechenden Änderungen der freien Energie berechnet, gelangt man auch zu erstaunlichen Zahlen. So ließ sich zeigen, daß für die Reduktion von in homogener Phase mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO befindlichem CoO bei 900° ein um 22 kcal pro Mol größerer Arbeitsaufwand erforderlich ist, als für die Reduktion von normalem CoO.

Ein sehr großer Teil dieser für die Frage der Mischkatalysatoren<sup>91)</sup> hochinteressanten Aktivitätszunahme der Metalle hat natürlich seine Ursache in dem Energiegewinn bei der Bildung der Spinell- bzw. Mischkristallphase. Doch sind die von Schenck u. Mitarb. gefundenen Effekte so groß, daß man auch noch an andere Gründe für die beobachteten Verstärkungen des „Energiehubes“ vom Oxyd zum Metall denken kann, wie z. B. an folgenden: Das erheblich unterhalb seines Schmelzpunktes aus einem feinteiligen und innigen Gemenge eines Metalloxydes MeO mit einem schwerer reduzierbaren Fremdmetall herausreduzierte Metall Me wird i. allg. sehr feinteilig sein, also einen erhöhten Energieinhalt besitzen. Auf den Zersetzungsdruck des mit diesem Metall im Gleichgewicht befindlichen Oxyds wird sich der erhöhte Energieinhalt

<sup>89)</sup> Stärkere restliche Wasserabgaben wurden im Reaktionsgebiet nicht mehr beobachtet.

<sup>90)</sup> R. Schenck u. H. Wesselkock, Z. anorg. allg. Chem. 184, 50 [1929]. Weitere Literatur bei R. Schenck, l. c.

<sup>91)</sup> G.-M. Schwab: Katalyse, J. Springer, Berlin 1931; F. Krczil: Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.

<sup>87)</sup> W. Jander u. H. Pfister, l. c.

<sup>88)</sup> R. Fricke, W. Dürr u. E. Gwinner, Naturwiss. 26, 500 [1938]. Ausführliche Mitteilung erscheint demnächst.

des Metalls aber um so mehr auswirken, je niedriger auf der anderen Seite der Energieinhalt des Oxyds ist. Es besteht nun durchaus die Möglichkeit, daß das im Gleichgewicht aus dem Metall zurückentstehende Oxyd bei Gegenwart eines anderen mit ihm nicht reagierenden Oxyds sehr feinteilig, vielleicht auch mit Gitterstörungen, d. h. also mit erhöhtem Energieinhalt gebildet wird, während es von einem mit ihm unter Mischkristall- oder Spinellbildung reagierenden Fremdoxyd in eine gut geordnete und grobkristalline, also energiearme Kristallphase überführt wird. Nur in letzterem Fall wäre dann von seiten des „physikalischen Zustandes“ des Metalls bzw. Oxyds eine stärkere Erhöhung des Energiesprunges zwischen diesen beiden zu erwarten. Eine Beantwortung dieser Frage ist nur durch entsprechende röntgenographische Untersuchungen möglich.

Schenck u. Mitarb. untersuchten aber auch den umgekehrten Effekt. So werden Oxyde bekanntlich erheblich leichter reduzierbar, wenn das entstehende Metall sich sofort mit einem anderen, vorher zugeschlagenen legieren kann. Das gleiche gilt für die Reduktion höherer zu niedrigeren Oxyden, wenn letztere sogleich bei der Entstehung sich mit einem Fremdoxyd unter Energiegewinn umsetzen können. Hier beobachtet man oft Erhöhungen der Sauerstoffgleichgewichtsdrucke von erstaunlicher Größe<sup>92)</sup>.

Schließlich sei noch besonders hervorgehoben, daß Schenck u. Mitarb. die Untersuchung der Oxydations-Reduktions-Gleichgewichte mit einem schrittweisen vollkommenen Abbau der betr. Oxyde verbanden. Sie maßen also die Gleichgewichtsdrucke in den verschiedensten Abbaustadien. Dabei stellten sie stets fest, daß die Bodenkörper aus verschieden aktiven Anteilen bestanden und erhielten so wertvolle Einblicke in den Verteilungszustand der verschiedenen Energieniveaus<sup>93)</sup>.

22. Nach der Besprechung dieser „aktivierten Reaktionen“ zwischen zwei festen Phasen wenden wir uns noch einmal dem aktiven Einzelstoff zu. Hier bliebe noch recht vieles zu sagen. Das von Forschern wie Mittasch, Taylor, Schwab, Brill, W. Jander, Hüttig und vielen anderen bearbeitete Gebiet des Zusammenhanges zwischen der Feinstruktur eines Katalysators und den charakteristischen Maßgrößen der heterogenen Katalyse zu behandeln, würde einen sehr umfangreichen besonderen Vortrag erfordern. Doch läßt sich immerhin sagen, daß dieses Gebiet durch die neuerdings gegebenen, z. T. vorhin besprochenen Möglichkeiten einer gegenüber früher viel genaueren Untersuchung des Gesamtzustandes der Katalysatoren einen mächtigen neuen Antrieb erhalten hat<sup>94)</sup>, der den durch die Ergebnisse der modernen Forschung über den Zustand von Grenzflächen und über Grenzflächenvorgänge bedingten<sup>95)</sup> in wertvollster Weise ergänzt.

In diesem Zusammenhang sei auch besonders hingewiesen auf die Möglichkeit des Studiums des Zustandes aktiver Stoffe mit radioaktiven Methoden, vor allem an Hand der „Emaniermethode“ von Hahn<sup>96)</sup>, die, kombiniert mit anderen Methoden, insbes. der röntgenographischen Bestimmung der mittleren Primärteilchengröße, wertvolle Einblicke in die Sekundärstruktur der Präparate

bzw. die Gaszugänglichkeit der Oberflächen zu geben geeignet ist<sup>97)</sup>. Bei lockerer Sekundärstruktur gestattet die Emaniermethode die Bestimmung gerade solcher Primärteilchengrößen, die für die röntgenographische Festlegung schon zu groß, für die mikroskopische Ausmessung aber noch zu klein sind<sup>98)</sup>.

Der Raum verbietet, auf diese hochinteressante Methode und die mit ihr erzielten Ergebnisse näher einzugehen, wie auch auf das für unser Wissen von Oberflächenreaktionen höchst aufschlußreiche Gebiet lamellar gebauter aktiver Stoffe, bzw. an den Gleitebenen aufgelöster Schichtengitter, welches vor allem von H. Kautsky, W. Feitknecht und U. Hofmann entscheidend gefördert wurde.

23. Eine grundsätzliche Frage nur soll uns heute noch kurz beschäftigen, und zwar die Frage, ob die vorhin besprochenen Ursachen erhöhter Aktivität fester Stoffe, also die verschiedenen Arten von Gitterstörungen oder auch besonders geringe Teilchengrößen mit den dadurch bewirkten besonders kleinen Begrenzungsradien usw. nicht nur den Gehalt an freier und Gesamtenergie erhöhen, sondern auch Unterschiede im chemischen Charakter zur Folge haben.

Eingangs wurde schon darauf hingewiesen, daß es uns gelungen ist nachzuweisen, daß verschiedene allotrope Formen derselben chemischen Verbindung sich nicht nur in ihrem energetischen Verhalten unterscheiden<sup>99)</sup>, sondern auch in ihrem chemischen Charakter. Wir fanden dort, wie schon erwähnt, für allotrope Kristallarten derselben Hydroxyde (Bayerit und Hydrargillit, bzw.  $\alpha$ -FeOOH und  $\gamma$ -FeOOH) z. T. recht erhebliche Unterschiede des Verhältnisses der sauren zu den basischen Dissoziationskonstanten (Verschiedenheiten des isoelektrischen Punktes), u. zw. an Hand des Verhältnisses der aus Kaliumphosphatlösungen hydrolytisch adsorbierten Mengen KOH und  $H_3PO_4$ <sup>100)</sup>.

Wir haben diese Versuche zunächst für den Fall des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch auf verschiedenen energiereichen Formen derselben Kristallart ausgedehnt. Die Unterschiede im Energieinhalt waren hauptsächlich durch unregelmäßige Gitterstörungen bedingt. Das Verhältnis der adsorbierten Menge KOH zur adsorbierten Menge  $H_3PO_4$  zeigte einen kontinuierlichen Gang mit steigender Gitterstörung, und zwar stieg dieses Verhältnis bei den gestörten Gittern bis über den vierfachen Betrag des Verhältnisses beim ungestörten Gitter<sup>101)</sup>. Die so festgestellten großen chemischen Unterschiede verschieden energiereicher Formen derselben Kristallart zeigen, daß schon früher bei Forschungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse gemachte Beobachtungen bezüglich des Vorkommens von Stellen mit ganz verschiedener Adsorptionsspezifität an ein und demselben chemisch und kristallographisch einheitlich zusammengesetzten Katalysator<sup>102)</sup> eine sehr reelle und experimentell gut faßbare Basis besitzen. [A. 91.]

<sup>97)</sup> R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1744 [1938]; R. Fricke u. Ch. Feichtner, ebenda **71**, 131 [1938], und frühere diesbez. Veröffentlichungen von R. Fricke u. Mitarb. Vgl. a. Graue u. Riehl, diese Ztschr. **51**, 122, 123, 869 [1938].

<sup>98)</sup> M. Heckter, Glastechn. Ber. **12**, 156 [1934]; F. Straßmann, Z. physik. Chem. Abt. B. **26**, 353 [1934]; R. Fricke, E. Gwinner u. Ch. Feichtner, l. c. — Möglichkeiten für die mikroskopische Ausmessung beliebig kleiner Teilchen scheint neuerdings die Entwicklung des Elektronenmikroskopes nach E. Ruska mit sich zu bringen. Vgl. hierzu die Arbeit von D. Beischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 375 [1938]; s. a. diese Ztschr. **51**, 331 [1938].

<sup>99)</sup> Hierzu siehe z. B. K. Fischbeck, L. Neundebel u. F. Salzer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 517 [1934].

<sup>100)</sup> R. Fricke u. E. v. Rennenkampff, Naturwiss. **24**, 762 [1936]; R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1731 [1938].

<sup>101)</sup> R. Fricke, F. Blaschke u. C. Schmitt, ebenda **71**, 1738 [1938].

<sup>102)</sup> Literatur bei G.-M. Schwab: Katalyse, J. Springer, Berlin 1931, S. 162 ff. u. S. 184 ff.

<sup>92)</sup> R. Schenck, l. c.

<sup>93)</sup> R. Schenck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 523 [1938].

<sup>94)</sup> Vgl. z. B. G.-M. Schwab u. H. Nakamura, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1755 [1938].

<sup>95)</sup> Vgl. hierzu die zusammenfassenden Berichte von P. A. Thießen, R. Brill, P. Hartek, K. Neumann, R. Suhrmann, J. H. de Boer, Otto Hahn, Th. Schoon, C. Wagner, K. Fischbeck u. G.-M. Schwab, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 458—523 [1938].

<sup>96)</sup> Vgl. z. B. O. Hahn u. V. Senftner, Z. physik. Chem. Abt. A. **170**, 191 [1934]; s. a. diese Ztschr. **47**, 268 [1934].