säure lösen Schwefel. Beschränken wir unsere Aufmerksamkeit auf den Fall des Ammoniumchlorids, so ist es zweifelhaft, ob selbst in dem feuchten Ammoniakgas Ammoniumhydroxyd besteht, aber es erschien mir wünschenswert, die Versuche mit trockenen Gasen zu wiederholen. Vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr wurde das Ammoniak durch einen Kalktrockenapparat und die Salzsäure durch einen Phosphoroxyd enthaltenden durchgeleitet. Die ganze Apparatur befand sich in einem Thermostaten von 30°. In dem Reaktionsrohr bildeten sich regelmäßige Ammoniumchloridbänder. Also spielt die Gegenwart von Wasser bei der Bildung dieser periodischen Strukturen keine ausschlaggebende Rolle und die Diffusionswellentheorie ist nicht anwendhar.

5. Periodische Strukturen durch irreversible Reaktionen.

Es gibt in der Literatur mehrere Beispiele periodischer Strukturen, die durch irreversible Reaktionen hervorgerufen werden, wie z. B. die Reduktion von Goldsalzen zu metallischem Gold¹⁴), die Reduktion von Silbersalzen zu metallischem Silber durch Ferrosulfat und andere Reagenzien¹⁵), die Reduktion von Merkuronitrat zu metallischem Quecksilber durch Natriumformiat¹⁶), die Reduktion von Kupfersulfat zu Kuprooxyd durch Alkaliglukose¹⁷) und die Bildung von Chloroformbändern bei der Diffusion von Kaliumhydroxyd in Agargel, das Chloralhydrat enthält¹⁸),

Wo. Ostwald's Diffusionswellentheorie spielte und spielt noch eine wertvolle Rolle in der Entwicklung der allgemeinen Theorie periodischer Strukturen; denn sie lenkt die Aufmerksamkeit auf den bedeutenden Anteil, den das zweite Reaktionsprodukt einnimmt. Dies ist ein sehr wichtiger Punkt, der früher oft übersehen worden ist. Aber im Lichte der beschriebenen Experimente scheint es mir, daß sie nicht die grundlegende Ursache periodischer Strukturbildung ist, sondern eher einer der wichtigsten modifizierenden Einflüsse.

¹⁴) Hatschek u. Simon, Trans. Inst. Met. Min. 21, 451 (1912); Koll.-Zeitschr. 10, 265 (1912).

- ¹⁵) R. E. Liesegang, Koll.-Zeitschr. 17, 141 (1915).
- ¹⁶) Davies, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1312 (1917).
- ¹⁷) Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1887 (1918).

¹⁸) Füchtbauer, Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 566 (1904).

Ueber die Grenzflächenerscheinungen fest-fest.¹)

Von D. Balarew und N. Lukowa. (Eingegangen am 25. März 1930.) (Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia.)

Es ist leicht einzusehen, daß an den Berührungsstellen zweier Kristallarten bestimmte Grenzflächenerscheinungen zu erwarten sind.

Ein besonderes Interesse bietet nun die Frage, ob diese Veränderungen an den Grenzflächen fest-fest nur bis zu einigen Schichten beider Kristallarten sich verbreiten, oder ob sie immer oder nur in bestimmten Fällen sich tiefer in die Kristalle erstrecken. Stellen wir uns einen Kristall als ein System von Punkten vor, die durch bestimmte Kräfte "fest" miteinander verbunden sind, so kann die letztere Annahme am wenigsten zutreffen.

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Grenze oder Reichweite dieser Grenzflächenerscheinungen Kristall-Kristall sind die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche mit Mischungen zweier pulverförmiger Kristallarten ausgeführt worden.

Experimenteller Teil.

Es ist bekannt, daß das $CaCO_3$ beim Erhitzen monovariant zerfällt. Wenn man die Temperatur ununterbrochen erhöht, so entweicht CO_2 so schnell, daß beim gegebenen äußeren Druck der Karbonatzerfall die Form eines Siedens annimmt. Auf Grund dieser großen Zerfallsgeschwindigkeit verläuft der größere Teil der Erhitzungskurve (der Teil, der dem schnellen Zerfallen entspricht) bei gegebenem Atmosphärendruck horizontal. J. A. Hedvall²) konnte durch seine Untersuchungen (Bestimmen der Erhitzungskurven) keinen meßbaren Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Dissoziationstemperatur feststellen.

²) J. A. H e d v a l 1, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 98, 57 (1916).

¹⁾ Deutsch bearbeitet von H. Erbring (Leipzig).

Wenn wir CaCO₃ und eine andere pulverförmige Kristallart miteinander vermischen, so werden an den Berührungsstellen beider fester Phasen Grenzflächenerscheinungen eintreten. Es ist also allgemein für jede Temperatur eine Veränderung des Dissoziationşdruckes des Systems $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$

und eine Veränderung der Geschwindigkeit der CO₂-Entweichung auf Grund dieser erwähnten Grenzflächenerscheinungen zu erwarten. Verbreiten sich die Veränderungen von den Grenzflächenerscheinungen Kristall - Kristall nur über einige Molekülschichten, so würden sie keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Erhitzungskurve des zerfallenden CaCO₃ ausüben können, da die Menge des durch die Grenzflächenerscheinungen veränderten CaCO3 in diesem Falle außerordentlich klein wäre im Vergleich mit der gesamten Masse des erhitzten Karbonats. Gehen aber die Veränderungen an den Berührungsstellen beider Kristallarten tiefer in die Kristalle hinein, so müßte man wenigstens in einigen Fällen eine bedeutende Veränderung des CO₂-Druckes in dem ununterbrochen auf höhere Temperatur erhitzten CaCO₃ erhalten. Auch müßte eine merkliche Veränderung in der Geschwindigkeit der Gasabspaltung eintreten.

Präparate: Es wurde mit folgenden Präparaten gearbeitet:

CaCO₃ pro Analyse, Kahlbaum (10 g enthielten nur Spuren von Cl!), CdO (rein), ZnO (D. A. B. 5), MgO (pro Analyse), BeO (rein), ZrO₂ (rein), SiO₂ (aus Kieselsäure), SnO₂ (rein) (alle diese Oxyde wurden eine Stunde lang auf 1100° erhitzt), SrCO3 (eine halbe Stunde lang auf 700° erhitzt), MoO₃ (pro Analyse) und WO₃ (pro Analyse).

Versuchsanordnung: Das CaCO₃, bzw. eine Mischung mit verschiedenen Mengen der oben erwähnten Substanzen wurde in ein Tammann'sches Rohr geschüttet. In der Mitte dieses Pulvers (es wurden 2-4 g benutzt) wurde ein Pt-Pt/Rh-Thermoelement angebracht (die Dicke des Drahtes betrug 0,2 mm). Das Pyrometer wurde durch ein Röhrchen geschützt, so daß nur sein Kopf herausragte.3) Das Tammann'sche Rohr wurde durch einen Asbeststöpsel mit zwei Oeffnungen verschlossen. Die eine Oeffnung war offen; durch die zweite wurde das Thermoelement gesteckt.

DieTemperaturzunahme (Erhitzungsgeschwindigkeit) betrug bei 850° im Durchschnitt 0,5° pro Sek. Die Konvergenztemperatur war bei allen Versuchen 1200°. Die Erhitzungskurven aller Systeme wurden unter möglichst gleichen Bedingungen aufgenommen.

Vor oder unmittelbar nach dem Messen je zweier Erhitzungskurven der zweikomponentigen Systeme wurde die Dissoziationstemperatur des reinen CaCO3 bestimmt und hieraus die Erniedrigung der Zersetzungstemperatur des "ungereinigten CaCO₃-Pulvers" berechnet.

Es hat sich gezeigt, daß die Siedetemperatur des von uns benutzten CaCO3-Präparates bei unseren Versuchsbedingungen (Thermoelement, Galvanometer, mittlerer Atmosphärendruck Sofias = 715 mm) zwischen 889° und 905° schwankte, d. h. die Temperatur betrug $902 + 3^{\circ}$.

Erhaltene Ergebnisse: Die typischen Kurven, die von uns erhalten wurden, sind in Fig. 1 dargestellt.

Alle erhaltene Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Erklärung der Ergebnisse und allgemeine Schlußfolgerungen.

 Die Abhängigkeit der Dampfspannung eines festen Stoffes bzw. die Abhängigkeit des Gasdruckes eines monovarianten fest-festen Gas-Systems von der Korngröße ist bis jetzt noch von niemand mit Sicherheit experimentell festgestellt worden. F. W. Küster⁴) und P. Pawlow⁵) zeigten zwar durch ihre Versuche, daß die kleineren Kriställchen eine größere Dampfspannung besitzen. Alle diese Versuche sind mit zerriebenen Kristallarten ausgeführt worden. Beim Zerreiben findet aber nicht nur eine Verminderung des Halbmessers r der Teilchen statt, sondern es treten auch eine Reihe von anderen Veränderungen auf, die allein schon eine meßbare Vergrößerung der Dampfspannung des zerriebenen Pulvers verursachen können. Solche Veränderungen sind:

a) Verletzung der ganzen Kristalle — jeder verletzte Kristalle ist metastabil dem unverletzten gegenüber⁶).

³⁾ Die Versuche 1, 4, 8 und 10 (Tabelle I) wurden auch mit einem vollkommen geschützten Pyrometer (die Dicke der Schutzröhrchenwände betrug 0,5 mm) wiederholt. Die dabei erhaltenen Erhitzungskurven stimmten mit denen überein, die mit ungeschütztem Pyrometerkopf aufgenommen wurden.

⁴⁾ F. W. Küster, Lehrb. der allgem. physik. und theor. Chem. 1906, 189.

⁵) P. Pawlow, Zeitschr. f. physik. Chem. 65, 1,

^{545 (1909).}b) D. Balarew, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem.

Kolloid-Zeitschrift

System	Verhältnis der beiden Kom- ponenten g	Typus der Er- hitzungs- kurve	Zahl der Auf- nahmen	t in Grad, bei dem die Zersetzung beginnt	t' in Grad, bei dem die Erhitzungskurve beginnt, horizontal zu verlaufen	Zusammen- backen der Masse nach der Erhitzung
1. $Ca CO_{3}$ 2. $Ca CO_{3} + Mg O^{1}$) 3. $Ca CO_{3} + Mg O^{2}$) 4. $Ca CO_{3} + Zn O^{1}$) 5. $Ca CO_{3} + Zn O^{1}$) 6. $Ca CO_{3} + Zn O^{1}$) 7. $Ca CO_{3} + Zn O^{3}$) 8. $Ca CO_{3} + Cd O^{1}$) 9. $Ca CO_{3} + Cd O^{1}$) 10. $Ca CO_{3} + Al_{2}O_{3}^{1}$) 11. $Ca CO_{3} + Al_{2}O_{3}^{1}$) 12. $Ca CO_{3} + Al_{2}O_{3}^{1}$) 13. $Ca CO_{3} + Al_{2}O_{3}^{1}$) 14. $Ca CO_{3} + Al_{2}O_{3}^{1}$) 15. $Ca CO_{3} + Sn O_{2}^{1}$) 16. $Ca CO_{3} + Sn O_{2}^{1}$) 17. $Ca CO_{3} + Sn O_{2}^{1}$) 18. $Ca CO_{3} + Mo O_{3}^{4}$) 19. $Ca CO_{3} + WO_{3}$	$\begin{array}{c}\\ 2:1\\ 2:1\\ 3:1\\ 3:0,5\\ 3:0,1\\ 3:1\\ 1,5:1,5\\ 2:0,1\\ 2:1\\ 2:1\\ 2:0,05\\ 2:0,5\\ 2:0,5\\ 2:2,4\\ 2:1\\ 2:1\\ 2:1\\ 2:1\\ 2:1\\ 2:0,25\\ 3:0,15\end{array}$	$ \begin{array}{c} 1\\ 1\\ 2\\ 3\\ 4\\ 2\\ 5\\ 6\\ 7\\ 8\\ 4\\ 9\\ 10\\ 11\\ 9\\ 12\\ 12\\ 1^5) \end{array} $	$ \begin{array}{r} 12 \\ 6 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 2 \\ 4 \\ 6 \\ 2 \\ 1 \\ 4 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 1 1 1 1 $	$\begin{array}{c} 887 \pm 3 \\ 885 \pm 2 \\ 865 \pm 2 \\ 869 \pm 2 \\ 865 \pm 1 \\ 845 \pm 3 \\ 866 \\ 845 \pm 3 \\ 866 \\ 845 \\ 851 \\ 881 \\ 880 \\ 880 \\ 880 \\ 877 \\ 886 \\ 860 \\ 877 \\ 886 \\ 860 \\ 870 \\ 885 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 902 \pm 3\\ 901 \pm 3\\ 901 \pm 1\\ 878 \pm 1\\ 882\\ 890 \pm 0,5\\ 879 \pm 1\\ 848 \pm 2\\ 881\\ 849\\ 873\\ 891\\ 903\\ 899\\ -\\ 900\\ 870\\ 877\\ 902 \end{array}$	schwach keine » » schwach keine » stark schwach keine schwach keine schwach keine » stark keine » stark keine » »

Tabelle I.

¹⁾ In einem Porzellanmörser gut gemischt. ²⁾ In einem Porzellanmörser gut gemischt und dann in einem Stahlmörser durch Schlagen stark gepreßt. ³⁾ Nur mit einem Glasstab vorsichtig gemischt. ⁴⁾ Da unser MoO₃ bei 774^o schmolz und hierdurch das CaO aus dem CaCO₈ herausgezogen wird, so ist in diesem Falle sicher das gebildete CaMoO₄ die Ursache der Erniedrigung der Siedetemperatur. ⁵⁾ In dem Gebiet 600-800^o zeigt die Kurve wegen der Bildung von CaWO₄ eine schwache Beschleunigung des Temperaturanstieges

tin °	·		
900			
850 1	2		
800 300 500 700	300 500 700	: · 300 500 700	· 300 Zeit in Sec.
Ca CO3	$Co CO_3 + ZnO$	Ca CO ₃ + ZnO	Ca CO ₃ + ZnO
	3gr.: 1gr.	3gr , 0.5gr	3gr : 0.1gr.
900		· · -=-	· /
850 5		7	
800 300 500 700	: · 300 500 700	300 500 700	300 Zeit in Sec.
$CaCO_3 + CdO$	$CaCO_3 + CdO$	$CaCO_3 + Al_2O_3$	$CaCO_3 + AL_2O_3$
1.5gr. : 1.5gr.	2gn : 0.1gr	2gr.: 1gr.	2gr. • 0.05 gr.
900			
850			
800 : 300 500 700	300 500 700		· 300 Zeit in Sec.
$Ca CO_3 + SiO_2$	$CaCO_3 + ZrO_2$	Ca CO3 + SrCO3	$Ca CO_3 + MoO_3$
2.5gr: 0.5gr	2gr. : 2.4 gr.	2gr.: 1gr.	2gr. : 0.25 gr.

Fig. 1

b) Entstehung von Staub von einigen Atomkomplexen⁷). Nach Wo. Ostwald⁸) wird jedes Teilchen von kleineren Dimensionen als die typisch kolloiden eine andere stereochemische Zusammensetzung haben als die großen Teilchen. Alle kleineren Teilchen, für die die stereochemische Zusammensetzung nicht mit der stöchiometrischen übereinstimmt, müssen sich den größeren gegenüber metastabil verhalten.⁹)

c) Die Realkristalle haben eine Mosaikstruktur.^{8) u. 9)} Diese Struktur wird eine nicht ideale Spaltung des Kristalls bestimmen. Auf der Oberfläche des zerriebenen Kristallpulvers werden übrigens Hügelchen mit außerordentlich großer Krümmung entstehen — die Krümmung bestimmt die Dampfspannung usw.

Eine ähnliche Erniedrigung haben wir auch in dem Verlauf einiger Erhitzungskurven der Systeme $Ca CO_3 + Mg O$, $Ca CO_3 + Zn O$, $Ca CO_3 + Be O$ und $Ca CO_3 + Si O_2$ feststellen können.

Alle diese Erniedrigungen sind aber nicht als sichere experimentelle Beweise für den größeren CO_2 -Druck der kleineren $CaCO_3$ -Teilchen bzw. $CaCO_3$ -Kristalle anzusehen, da die beobachtete Erniedrigung von der verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeit der $CaCO_3$ -Teilchen bzw. Kristalle am Anfang des Prozesses und bei dessen weiterem Verlauf (in den tiefer liegenden Teilen der Teilchen oder Kristalle) herrühren könnte.

2. Das Beimischen von bestimmten pulverförmigen Kristallarten zum pulverförmigen $CaCO_3$ kann bei gegebener Temperatur eine bedeutende Erniedrigung des CO_2 -Druckes in dem System (1) verursachen. So zeigen die Versuche 2, 3, 13, 14 und 16 der Tabelle I, daß in einer Mischung von $CaCO_3$ mit MgO, SiO₂, ZrO₂ und SnO₂ das $CaCO_3$ fast bei derselben Temperatur siedet, bei der es im reinen Zustand sieden würde, während in einer Mischung von $CaCO_3$ mit ZnO, Al₂O₃, CdO und CaMoO₄ das Karbonat bei einer bis zu 50 Grad niedrigeren Temperatur siedet (siehe Versuche 4 bis 12, 17 und 18 der Tabelle I).

3. Die Erniedrigung der Siedetemperatur des CaCO₃ in den soeben (Abschn. 2) erwähnten Fällen wird zum größten Teil nicht durch die entstandenen verletzten Kristalle oder Teilchen (durch das Vermischen im Porzellanmörser) verursacht. Unsere Versuche 7 (Tabelle I) zeigten nämlich, daß bei vorsichtiger Vermischung von CaCO₃ und ZnO (wenn man die Vermischung nur mit einem Glasstab ohne jedes Zerreiben ausführt) auch eine Erniedrigung des Gasdruckes des Systems stattfindet.

4. Die Erniedrigung der Dissoziationstemperatur des $CaCO_3$ durch die beigemischten bestimmten fremden Kristallarten kann auch nicht daher kommen, daß die beigemischten Oxyde bzw. Salze das CaO aus dem CaCO₃ herausgezogen und damit bestimmte chemische Verbindungen gebildet haben, denn

a) unsere im Zusammenhang damit ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß die Erhitzungskurven der Systeme CaO+ZnO, CaO+Al₂O₃ und CaO+CdO einen vollkommen normalen Verlauf zeigen,

b) in den meisten von uns untersuchten Systemen war die Masse nach dem Erhitzen weniger zusammengebacken als das reine $CaCO_3$ (siehe Tabelle I). Nach dem Verlauf der sogenannten "Reaktionen im festen Zustande"¹⁰) ist die Masse immer zu einem festen Gebilde zusammengebacken,

c) kleine Mengen von "reaktionsfähigen" Oxyden, z. B. von Al_2O_3 und Cd O (¹/₄₀ bzw. ¹/₂₀ von dem Gewicht des angewandten Ca CO₃), die keinesfalls genügen, um mit dem vorhandenen Ca CO₃ bzw. Ca O eine chemische Verbindung bilden zu können, verursachen einen vollkommenen Zerfall des ganzen Ca CO₃ bei einer ca. 29 bzw. 21^o tieferen Temperatur (11. und 9. Versuch Tabelle 1).

G. Tammann und W. Pape¹¹) glauben, daß sie experimentell festgestellt haben, daß nach zehnminutenlangem Erhitzen einer Mischung von CaCO₃ und Al₂O₃ bis 850° 5,9 Proz. von dem CaO mit dem Al₂O₃ reagiert haben (fest – feste Reaktion). Das Herausziehen von so kleinen Teilen von CaO (z. B. würde bei dem Versuch 11 nur ca. 0,0012 g von dem Al₂O₃

⁷⁾ D. Balarew, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 151, 69 (1926).

⁸) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **47**, 314 (1929). ⁹) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **30**, 249 (1930).

¹⁰) D. Balarew, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **160**, 92 (1927).

¹¹) G. Tammann u. W. Pape, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **127**, 55 (1923).

mit CaO reagiert haben) könnte aber keinesfalls den Zerfall der gesamten $CaCO_3$ -Masse bestimmen. Dies ist wohl leicht einzusehen. Außerdem spricht auch das Ergebnis unseres Versuches 19 (Tabelle I) dafür:

Beim Erhitzen einer Mischung von WO_3 und Ca CO₃ findet nach G. Tammann¹²) ein Herausziehen des CaO aus dem Karbonat unter Bildung von CaWO₄ statt. Wenn wir aber zu dem Ca CO₃ eine kleine Menge von WO₃ beimischen, wie z. B. bei dem Versuch 19 (¹/₂₀ der Menge), so verursachen diese kleinen Mengen von WO₃, wie auch das über 700^o gebildete CaWO₄, keine Veränderung der Siedetemperatur des übrig gebliebenen Ca CO₃.

Der Versuch 19 zeigt also, daß allein das Heraustreten der kleinen Mengen von CaO aus dem CaCO₃ in diesem und in allen ähnlichen Fällen den Zerfall der ganzen CaCO₃-Masse bei einer niedrigeren Temperatur nicht bestimmen kann,

d) nach dem Erhitzen der $Ca CO_3$. CdO-Systeme konnte mikroskopisch nachgewiesen werden, daß die pulverförmige Masse aus braungefärbten CdO- und weißen CaO-Teilchen bestehen.

5. Im allgemeinen ist folgender Zusammenhang hinsichtlich der Erniedrigung der Siedetemperatur des $CaCO_3$ bei Einführung "reaktionsfähiger" fremder Kristallarten (in verschiedenen Mengen) beobachtet worden:

System CaCO ₃ . ZnO	⊿t in Grad
$3:1 g (1/_{3})$	25
$3:0,5$ g $(1/_6)$	20
$3:0,1 \text{ g} (1/_{20})$	12
System CaCO ₃ . CdO	
1,5:1,5 g(1/1)	54
2:0,1 g(1/20)	21
System CaCO. Al ₂ O ₃	
2:1 g (1/2)	53
$2:0,005$ g $(1/_{40})$	30

6. Es konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen der Erniedrigung der Siedetemperatur des CaCO₃ und dem chemischen Charakter der beigemischten fremden Oxyde beobachtet werden. G.Tammann und W. Pape¹³) haben sogar gefunden, daß das Al₂O₃, das nur bis 150[°] getrocknet ist und das Al₂O₃, daß bei 1100[°] geglüht worden ist, ein voneinander gänzlich verschiedenes Verhalten in einer Mischung mit CaCO₃ zeigen: Während das erste Oxyd keine Veränderung der Dissoziationstemperatur das $CaCO_3$ verursacht, wird die letztere durch das zweite Oxyd um ca. 35⁰ erniedrigt,

Es bleibt also die Annahme übrig, daß die von uns (beim Erhitzen) festgestellten Veränderungen im Verlaufe des Zerfalls des CaCO₃ in einem Zusammenhang mit den Oberflächenerscheinungen stehen müssen, die an den Berührungsstellen des Karbonats mit den fremden Kristallarten auftreten. Diese Grenzflächenerscheinungen verursachen im Karbonat gewisse Veränderungen, die ihrerseits wieder zu einer Vergrößerung des Gasdrucks führen.

8. Die soeben erwähnten und von den Grenzflächenerscheinungen verursachten Veränderungen gehen tiefer als nur bis zu den ersten Molekülschichten der sich berührenden Teilchen in die Kristalle hinein.

Wie tief hinter der Grenzfläche eines großen Kristalls sich die meßbaren in Frage kommenden Veränderungen in den verschiedenen Systemen erstrecken können, läßt sich aus unseren Versuchen nicht genau bestimmen, da einerseits unsere Versuche ausschließlich mit verhältnismäßig kleinen Teilchen von CaCO3 ausgeführt sind, und wir es anderseits bei unseren Systemen im allgemeinen mit einem summarischen Gasdruck (erzeugt von alleinstehenden CaCO3-Teilchen und von CaCO3-Teilchen, die in Berührung mit den fremden Oxyden stehen) zu tun haben. Allerdings zeigen unsere Versuche ganz sicher, daß die Grenzflächenerscheinungen in einigen von uns untersuchten Systemen die typisch kolloiden Dimensionen weit überschreiten können.

9. Um die Tatsache erklären zu können, daß außerordentlich kleine Mengen von Al_2O_3 z. B. bei niedriger Temperatur den vollkommenen Zerfall einer 40 mal größeren Menge von $CaCO_3$ verursachen können, muß man annehmen, daß ein $CaCO_3$ -Kristall, in dem bestimmte Veränderungen sich vollzogen haben, dem unveränderten $CaCO_3$ -Kristall gegenüber mehr oder weniger die Rolle der "reaktionsfähigen" fremden Kristallart übernimmt und dabei ähnliche Veränderungen in ihm verursachen kann.

10. Die oben erwähnten Veränderungen an der Grenze Kristall – Kristall besitzen im allgemeinen den Charakter einer Art von polymorpher Umwandlung. In einigen Fällen gehen diese Umwandlungen tiefer in die Kristalle hinein, in anderen dagegen bleiben sie sicher nur oberflächlich (nur um die Berührungspunkte).

¹²) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 149, 37 (1925).

¹⁸⁾ G. Tammann und W. Pape, loc. cit.

11. Die Veränderung der Geschwindigkeit des CaCO₃-Zerfalls auf Grund der Grenzflächenerscheinungen fest – fest ist von uns nicht untersucht worden.

Historisches: Im Jahre 1916 hat J. A. Hedvall¹⁴) festgestellt, daß beim Vermischen von SiO₂ und BaCO₃ eine Erniedrigung der Siedetemperatur des Karbonats um etwa 80° stattfindet.

Sieben Jahre später haben G. Tammann und W. Pape¹⁵) ähnliche Erniedrigungen in folgenden Systemen gefunden:

¹⁴) J. A. Hedvall, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 13, 59 (1916).

¹⁵) G. Tammann u. W. Pape, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **127**, 43 (1923).

¹⁶) D. Balarew, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **134**, 123 (1923). molare Gemische von BaCO₃, Al₂O₃, Erniedrigung: etwa 220 Grad

molare Gemische von CaCO₃. Al₂O₃ (bis 1100^o erhitzt), Erniedrigung: etwa 35 Grad

 $CaCO_3$. Oschatzererde (bis 1100^o erhitzt), Erniedrigung: 60 Grad

SrCO₃ (bis 150° erhitzt, Al₂O₃ bis 1100° erh.), Erniedrigung: 60 Grad.

Alle diese Erniedrigungen in molaren Gemengen erklären Hedvall und Tammann durch das Ausziehen von CaO aus dem $CaCO_3$. Durch spezielle Analysen bestimmen sie die Abhängigkeit der reagierten Oxydmenge von der Temperatur.

Schon im Jahre 1924 ist von uns ¹⁶) die Annahme ausgesprochen, daß bei der von Hedvall festgestellten Erniedrigung die Grenzflächenerscheinungen eine Rolle spielen müssen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Austauschreaktionen schwerlöslicher Phosphate und Sulfate mit Permutiten.

Von E. Ungerer (Breslau).

(Eingegangen am 15. April 1930.)

(Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Breslau.)

L

In einer früheren Veröffentlichung¹) wurde über Umwandlungen tertiärer Phosphate des Magnesiums und Kalziums mit Alkali-Permutiten und -Tonen zu wasserlöslichen Alkaliverbindungen berichtet und für diese Reaktion die Gesetzmäßigkeit des Basenumtauschs nachgewiesen. Die Stärke der Umsetzung ist abhängig von dem Ein- bzw. Austauschvermögen der einzelnen Kationen; dieses kann über einen bestimmten Grenzwert hinaus nicht weiter gesteigert werden.

Für den Ein- bzw. Austausch ein- und zweiwertiger Kationen in Permutite gelten unter bestimmten Voraussetzungen die lyotropen Reihen²):

 $\begin{array}{cccccc} Li < Na < K < Rb < Cs \\ 15 & 29 & 45 & 56 & 57 \\ Mg < Ca < Sr < Ba \\ 29 & 48 & 49 & 69 \end{array}$

welche besagen, daß mit steigendem Atomgewicht bzw. abnehmender Hydratation das Eintauschvermögen und in umgekehrter Reihenfolge, also mit zunehmender Hydratation das Austauschvermögen der Kationen zunimmt. Abweichungen in der Reihenfolge, zumal der stark hydratisierten Kationen, sind nach Jenny³) zum Teil durch Aenderung der Konzentration der eintauschfähigen Elektrolyte bedingt. So fand

Jenny bei Verwendung von $\frac{11}{100}$ Lösungen folgende Anordnung:

$$i < Na < K < Mg < Ca < Ba$$
.

Diese Reihen wurden unter Verwendung entsprechender Chloride erhalten, also bei gleichbleibendem Anion. Die Einwirkung wechselnder Anionen auf den Basenumtausch mit Permutiten studierte Ramann⁴) mit dem Ergebnis, daß die Anionen SO"₄, Cl', NO'₃ der Salze der Alkalien und des Ammons den Endkörper nicht beeinflussen.

Die Versuche, über welche weiter unten nähere Angaben folgen, ergeben, daß bei Gegenwart von Phosphorsäureanionen die stark hydratisierten Kationen Li und Mg ⁵) besser in ein-

⁵) Die Werte für Mg sind der früheren Veröffentlichung entnommen.

¹) E. Ungerer, Koll.-Zeitschr. 48, 237 (1929).

²⁾ H. Jenny, Kolloidchem. Beih. 23, 428 (1927). Die unter den Elementen befindlichen Zahlen geben die ermittelten Konstanten für den Umtausch der betreffenden Chloride in Ammoniumpermutit an.

³) Ebenda S. 458; ferner G. Wiegner u. H. Jenny, Koll.-Zeitschr. 42, 268 (1927).

⁴⁾ E. Ramann u. Spengel, Der Basenaustausch der Silikate, Zeitschr. f. anorg. Chem. 95, 115 (1915) und 105, 82 (1918).