Beobachtungen an Oberflächenreaktionen

Von Prof. Dr. G.-M. Schwab
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Einleitung

Wenn ein fester Stoff unter Bildung eines festen Produktes reagiert, etwa nach dem Schema:

$$A_f + B_g \longrightarrow C_f + D_g,$$

wo die Indices f fest und g gasförmig oder gelöst bedeuten und wo B und/oder D auch fehlen können, so lassen sich die Fälle unterscheiden, daß A und C ineinander löslich sind, also Mischkristalle bilden können, oder daß sie in getrennten Phasen auftreten.

Nehmen wir zunächst den zweiten Fall, so macht hier die Thermodynamik in Form der Phasenlehre die Aussage, daß bei gegebener Temperatur die Koexistenz der beiden festen Phasen A und C nur durch eine bestimmte Zusammensetzung der Gasphase (Konzentration bei einer gasförmigen Komponente, Konzentrationsverhältnis bei zwei solchen – statt «gasförmig» kann auch «gelöst» stehen –) bedingt ist und somit von dem Mengenverhältnis der beiden festen Phasen, d. h. von dem Ausmaß des schon erfolgten Umsatzes, unabhängig sein muß (Ostwald, Langmuir). Für den reversiblen Ablauf einer solchen Umsetzung folgt daraus, daß der Ort der Reaktion in jedem Stadium der Umsetzung so beschaffen sein muß, daß alle Phasen dort zugegen sind. Mit anderen Worten legt die Thermodynamik hier für die Kinetik die Vorstellung nahe, daß die Berührungslinie der drei Phasen oder – bei Entfall oder freier Diffusion der g-Phasen – doch die Berührungsfläche der beiden festen Phasen Ort der Reaktion ist. Zu Beginn der Reaktion ist nun diese Berührungsfläche fast null und nimmt dann zu, wenn die Keime der Phase C wachsen, um erst gegen Ende bei Aufbrauch der Reststücke der Phase A wieder abzunehmen. Daraus folgt, daß die Phase C ihre eigene Bildung beschleunigt und daß die Reaktion zu Anfang autokatalytischen Verlauf haben muß, d. h. zunehmende Geschwindigkeit. Zahlreiche Beispiele hierfür sind bekannt, wohl das geläufigste ist die Zinnpest.

Wenn hingegen A und C mischbar sind, liegt im Idealfall nur eine feste Phase vor und damit ein Freiheitsgrad mehr; d. h. bei reversiblem Ablauf kann jeder Punkt der festen Phase (oder in Anwesenheit der g-Phase ihrer Oberfläche) Reaktionsort sein. Maßgebend für die Geschwindigkeit wird dann in irgendeiner Weise die ständig abnehmende Konzentration oder besser Aktivität des Stoffes A in der Festphase sein, und die Geschwindigkeit wird von Anfang an abnehmen. Ein Beispiel ist etwa die Nitrierung oder Acetylierung der Cellulose. Wir werden allerdings sehen, daß die Nichteinstellung des Lösungsgleichgewichtes zwischen den festen Phasen komplizierte Abweichungen von diesem einfachen Verlauf bewirkt.

Es gibt auch Übergänge von dem einen Fall zum anderen. So fanden wir bei der thermischen Zersetzung von Pyrit:

$$FeS_2 \longrightarrow FeS + S_g$$

daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur bis etwa 30 % Umsatz, wo FeS und FeS_2 in gemeinsamer Phase FeS_x vorliegen, abnimmt und dann bei Ausscheidung der ersten Keime der schwefelgesättigten FeS-Phase plötzlich zunimmt, um erst bei Aufbrauch der letzten FeS_2-Kerne wieder abzufallen[1]. – In den folgenden Ausführungen sollen nun einige, meist neue Ergebnisse über den mannigfaltigen Verlauf beider Arten von Reaktionen beschrieben werden.

Bei beiden Typen von Reaktionen interessiert aber noch ein zweites außer dem zeitlichen Verlauf: das ist die Frage, ob das Kristallgitter der Phase C beziehungsweise das neuentstehende Mischgitter kristallographisch ausgerichtet ist oder nicht, d. h. ob gesetzmäßige Beziehungen zwischen der räumlichen Lage der Mutterkristalle und der Tochterkristalle existieren. Man drückt das so aus, daß man fragt, ob das Reaktionsprodukt orientiert oder unorientiert auf der Ausgangsphase aufwächst. Auch zu dieser Frage sollen Beiträge gebracht werden.

Reaktionen mit Gasen

Wir wollen uns zunächst mit den Reaktionen befassen, bei denen neben den zwei festen Phasen nur eine Gasphase auftritt und die wir auch «trockene» Reaktionen nennen können. Es sind das meist relativ langsame Vorgänge, weil die A-Phase wegen ihres sehr geringen Dampfdruckes nur bei erhöhten Temperaturen von der Oberfläche her abgebaut werden kann und infolgedessen gewöhnlich Diffusionsvorgänge die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Hierher gehören die sogenannten *Anlaufvorgänge*, etwa:

$$2\,Ag + Br_2 \longrightarrow 2\,AgBr$$

bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion der Ag^+-Ionen von der Metallseite her durch die festhaftende Anlaufschicht des AgBr hindurch zum Bromdampf begrenzt ist. Diese kinetischen Gesetze sind längst bekannt (Tammann, Wagner, Jost u. a.). Bekannt ist auch[2], unter welchen Bedingungen die gebildete Anlaufschicht aus Kristalliten besteht, die zur

[1] G.-M. Schwab und J. Philinis, *Z. anorg. allg. Chem. 253* (1945) 71; *J. Amer. Chem. Soc. 69* (1947) 2588.
[2] G.-M. Schwab, *Z. physik. Chem. Abt. B, 51* (1942) 245.

Unterlage kristallographisch orientiert sind. Das ist nämlich dann der Fall, wenn

1. der Anlauf unter Volumenzunahme erfolgt, weil nur dann eine zusammenhängende, lückenlose Anlaufschicht entsteht; Beispiele:

$$2\,Ag + Cl_2 \longrightarrow 2\,AgCl$$
$$2\,Ag + Br_2 \longrightarrow 2\,AgBr$$

dagegen nicht:

$$2\,AgBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,AgCl + Br_2$$[2]

wo unorientierter Anlauf eintritt;

2. die beiden Gitter *A* und *C* «affine Netzebenen» aufweisen, d. h. solche, in denen periodisch die gleichen Bausteine, in unseren Beispielen Ag-Atome, aufeinander passen; das ist in obigen Beispielen der Fall hinsichtlich der Würfelflächen (100) AgHal auf (100) Ag, wobei die Richtung [100] AgBr auf [110] Ag fällt, wie in Abb. 1;

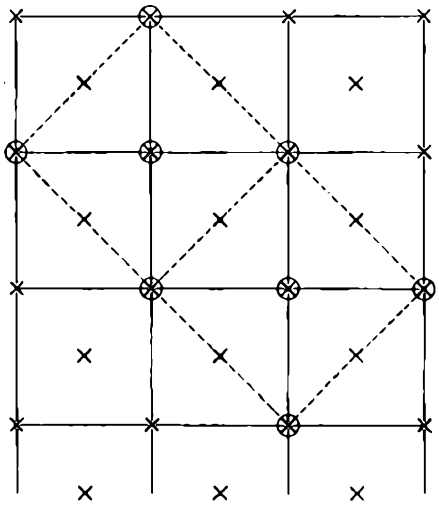


Abb. 1. Aufwachsung von AgBr auf der Würfelfläche von Ag
× Silberatome des Ag-Gitters
o Silberatome des AgBr-Gitters

3. die linearen Dimensionen innerhalb der affinen Netzebenen bis auf $\pm$ 5 % übereinstimmen, was in obigen Beispielen der Fall ist, hingegen nicht bei:

$$2\,Cu + Cl_2 \longrightarrow 2\,CuCl$$
$$2\,Cu + J_2 \longrightarrow 2CuJ$$
$$4\,Cu + O_2 \longrightarrow 2\,Cu_2O$$
$$Pb + S(c) \longrightarrow PbS\,(c)$$[3]

Interessant ist in diesem Zusammenhang folgender neue Befund, den A. GAWINSKI[4] in unserem Laboratorium erhoben hat: in Abb. 1 wurde die Aufwachsung von AgBr auf Ag gezeigt, die quantitativ einen ausgezeichneten Paßsitz aufweist: die Gitterkonstante *a* des AgBr beträgt 5,76 Å, die halbe Würfeldiagonale demnach $\frac{a}{2}\sqrt{2} = 4{,}07$ Å, die Würfelkante des Silbergitters dagegen 4,0773 Å, was nach der oben ausgesprochenen Regel 3 einen besonders guten Paßsitz bedeutet. Es lag nun nahe, zu prüfen, ob dann nicht auch (entgegen der Regel 1) Silber auf Silberbromid in derselben Weise, mit um 45° verschränkten Würfelflächen, aufwüchse. Alle Versuche aber, Silberhalogenide mit Reduktionsmitteln, insbesondere photographischen Entwicklern[2], aber auch mit unedlen Metallen unter Elektrolytlösungen[5], zu reduzieren, führten immer zu unorientierten Silberniederschlägen, d. h. bei Aufnahme der auf einem Einkristall erzeugten Schichten zu vollen DEBYE-SCHERRER-Ringen. Regel 1 schien also streng zu gelten, offenbar darum, weil auch das Entwicklungssilber elektrolytischer Natur ist und durch Wachstum abseits vom Halogenidgitter entsteht.

Da war es nun überraschend, als wir feststellen konnten, daß das bei intensivem *Belichten* von AgCl ohne nachfolgendes Entwickeln entstandene primäre Photosilber stets orientiert auf dem Muttergitter aufwächst oder, besser gesagt, in ihm einwächst. Noch überraschender ist aber, daß nicht der oben wiedergegebene gute Paßsitz gewählt wird, sondern ein anderer, in Abb. 2 dargestellter: Würfelflächen *und* Würfelkanten beider Gitter liegen parallel, wobei in jeder [100] Richtung und [110] Richtung jedes vierte Silberatom des Silbergitters auf jedes dritte des AgCl-Gitters fällt:

$4 \cdot 4{,}08 = 16{,}32$ Å $\approx 3 \cdot 5{,}54 = 16{,}62$ Å; $\Delta = 1{,}84$ %.

Ebenso paßt beim AgBr jedes siebente Silberatom des Silbergitters auf jedes fünfte des AgBr-Gitters:

$7 \cdot 4{,}08 = 28{,}56$ Å $\approx 5 \cdot 5{,}75 = 28{,}80$ Å; $\Delta = 0{,}84$ %.

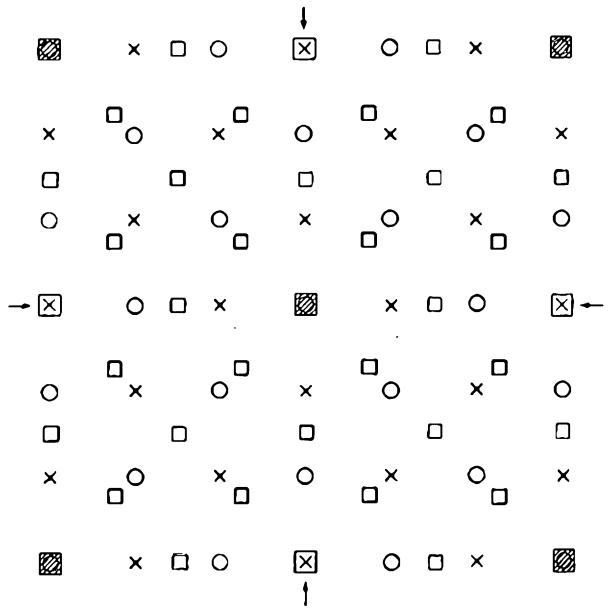


Abb. 2. Orientierung von Photosilber auf AgCl, (100) auf (100)
o Silberatome des AgCl-Gitters
× Chloratome des AgCl-Gitters
□ Silberatome des Ag-Gitters

[3] G.-M. SCHWAB, *Proceedings of the XIth International Congress of Chemistry*, London 1947.

[4] A. GAWINSKI, Diplomarbeit, Universität München 1955.

[5] G. M. SCHWAB, *J. Physic. Colloid Chem. 54* (1950) 576.

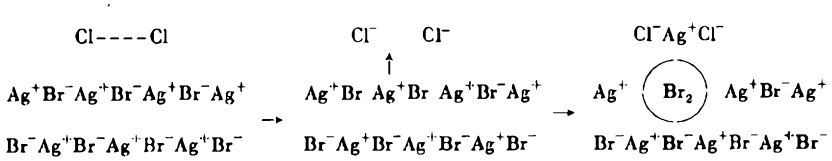
Offenbar hängt diese merkwürdige Erscheinung mit dem Mechanismus der Entstehung des Photosilbers zusammen, bei der ja nach neueren Anschauungen assoziierte Bromionen-Lücken entstehen, die Elektronen enthalten und in die dann die begrenzenden Silberionen-Netzebenen einfach hineinrutschen; offenbar bleiben sie dabei sich selbst parallel. Regel 1 wird also darum durchbrochen, weil es sich überhaupt nicht um Oberflächenschichten handelt.

Die Kinetik derartiger Vorgänge wurde von TH. SKULIKIDIS bei uns untersucht. Er beschäftigte sich mit der Reaktion:

$$2\,AgBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,AgCl + Br_2$$

von der wir gesehen haben, daß sie zu unorientiertem Anlauf führt. Es war ein grundsätzliches Problem, wie eine solche Umsetzung überhaupt verlaufen kann. Ein einfacher Austausch der Halogen-Ionen im Gitter ist nicht denkbar, weil Silberhalogenide nur bewegliche Kationen besitzen und weil auch die Temperaturen (100 ÷ 200 °C) für eine Gitterdiffusion zu niedrig sind. Die Experimente wurden so ausgeführt, daß eine Probe AgBr bestimmter Korngröße an einer Quarz-Spiral-Waage im Chlorstrom in einem temperierten Gefäß aufgehängt und ihre Gewichtsabnahme verfolgt wurde. Das Ergebnis war, daß die Reaktion ohne merkliche Induktionsperiode anläuft, daß es sich also nicht um ein geschwindigkeitsbestimmendes Keimwachstum im Sinne der Einleitung handeln kann. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit zu; aber bei allen Temperaturen bis 200 °C strebt der Umsatz nicht 100 % zu, sondern ungefähr 76 %, was natürlich nicht etwa einen Gleichgewichtszustand bedeutet, sondern eine Reaktionshemmung.

Die braune Farbe des Reaktionsproduktes ließ nun schon vermuten, daß die Hemmung auf das entstandene Brom zurückzuführen sei, das teilweise in der Reaktionsmasse zurückgehalten wird. Auch nach Titration dieses sorbierten Broms und Korrektur der Umsätze hinsichtlich seines Gewichts bleibt der Umsatz unvollständig. Interessant ist nun, daß die sorbierte Brommenge mit steigender Temperatur abnimmt und, extrapoliert, gerade in der Nähe der kritischen Temperatur des Broms (311 °C) null wird. Das läßt auf eine Adsorption des Broms schließen. Direkte Benetzungsversuche zeigten nun, daß flüssiges Brom AgBr vollständig benetzt, von AgCl aber abgestoßen wird. Somit kann die Hemmung auf eine Bedeckung der restlichen AgBr-Oberfläche durch Brom zurückgeführt werden. Keineswegs verlangsamt das Brom einfach die Diffusion des Chlors zu dieser Oberfläche, denn der Temperatur-Koeffizient mit einer Aktivierungsenergie von 8 kcal/Mol ist dafür zu hoch, sondern es muß eine chemische Oberflächenreaktion verhindern. Vermutlich hat diese folgenden Mechanismus:



also zunächst Elektronenübergang vom Bromion zum Chlor, Übertritt des Ag^+-Ions und Bildung eines Keimes von AgCl. Wegen der beliebigen Anordnung erklärt sich so die Entstehung unorientierten Silberchlorids. Man versteht auch die Erscheinung, daß Einkristalle von AgBr schon nach 3 % Umsatz die Reaktionsgeschwindigkeit von AgBr-Pulver erreichen und in ein Haufwerk von kleinen Kristalliten aufbrechen.

In ähnlicher Weise hat SKULIKIDIS auch die formal analoge Reaktion untersucht:

$$PbBr_2 + Cl_2 \longrightarrow PbCl_2 + Br_2$$

die in demselben Temperaturbereich verläuft, aber charakteristische Unterschiede aufweist. Hier wird das Brom nicht im Reaktionskuchen festgehalten, und es übt auch praktisch keine Hemmung aus, der Umsatz ist vollständig. Nun sind die Bleihalogenide Anionenleiter, in denen die negativen Ionen bei erhöhter Temperatur beweglich werden. Man darf sich also hier tatsächlich einen direkten Austausch der ausdiffundierenden Bromionen gegen eindiffundierende Chlorionen vorstellen; der Temperaturkoeffizient von 9 kcal/Mol wäre damit verträglich. Nimmt man in grober Annäherung an, daß der prozentische Umsatz x dem zurückgelegten Diffusionsweg proportional ist, so sollte näherungsweise die Gleichung gelten:

$$x^2 = A\,(100 - x)\,N_{Br^-}\,t,$$

wo N_{Br^-} die Überführungszahl des Bromions in einem Mischkristall des Chlorionengehaltes x nach Messungen von TUBANDT und JOST ist und A eine bis auf Normierungsfaktoren dem Diffusionskoeffizienten proportionale Konstante darstellt. Die Tabelle gibt einige Meßdaten an:

t °C	x %	t min	N_{Br^-} (230 °C)	A
198	25	3,5	0,2	2,77
	50	36	0,49	2,80
	75	360	0,89	3,10

Man sieht, daß A tatsächlich ungefähr konstant ist, was wenigstens eine vorläufige Bestätigung der gebildeten Vorstellung ist.

Hatte in den bisherigen Beispielen das Reaktionsprodukt ein kleineres Volumen als die Ausgangsstoffe und löste sich daher von diesen in Form kleiner Kristallite, wenn nicht gerade Mischkristalle entstanden, so ist beides ausgeschlossen in dem folgenden Beispiel, das S. RIETHMAYER[6] bei uns untersucht hat:

$$TlCl + Cl_2 \longrightarrow TlCl_3$$

[6] S. RIETHMAYER, Diplomarbeit, Universität München 1955.

oder richtiger unter Angabe der entstehenden Kristallarten:

$$4TlCl + Cl_2 \longrightarrow TlCl_3 \cdot 3TlCl \text{ (zitronengelb)}$$
$$TlCl_3 \cdot 3TlCl + Cl_2 \longrightarrow 2(TlCl_3 \cdot TlCl) \text{ (weiß)}$$

Die Reaktion bleibt gewöhnlich in der Nähe der zweiten Stufe stehen, die erste Stufe wird dagegen ohne erkennbare Unstetigkeit durchlaufen. Lange jedoch, ehe diese erste Stufe erreicht ist, durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit ein scharfes Maximum. Der Umsatz ist also hier von dem erwähnten autokatalytischen Typus, und man hat sich vorzustellen, daß in jedem Korn von TlCl bei der ersten Chloreinwirkung Keime von $TlCl_3 \cdot 3\,TlCl$ entstehen, die dann unter Verzehr ihrer Umgebung wachsen. Es ist logisch, die Entstehung der Keime nur in der Oberfläche, wo das Chlor einwirken kann, anzunehmen. Ist nun x die schon umgesetzte Menge, so wird $x^{2/3}$ eine Größe sein, die der Oberfläche des Reaktionsproduktes proportional ist, und es muß, wenn diese Oberfläche Sitz der Reaktion ist, gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x^{2/3},$$

woraus durch Integration folgt:

$$x^{1/3} = k' t$$

oder:

$$x = k'' t^3.$$

Der autokatalytische Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Stadium muß also kubisch sein. Dieser «kubische Anlauf» wurde genau beobachtet. Von Interesse ist aber der Wert von k. Zunächst ist selbstverständlich, daß er proportional der Einwaage sein muß, denn mit der Menge Substanz wächst auch die Zahl der Keimstellen. Bei konstanter Einwaage dagegen muß k umgekehrt proportional dem Kornradius sein, denn eine Aufteilung derselben Menge auf kleinere Körner ergibt eine größere Oberfläche und damit mehr Keimstellen. Alles dieses wurde gefunden, ist aber nicht verwunderlich. Interessanter ist, daß man aus demjenigen Umsatz, bei dem die maximale Geschwindigkeit erreicht wird, bei dem also die Keime zusammenzuwachsen beginnen, die Keimdichte in der Oberfläche berechnen kann. Man sieht dies ein, wenn man bedenkt, daß in diesem Augenblick die Dicke der abreagierten Schicht etwa gleich dem mittleren Keimabstand ist. Für TlCl wurden so $4 \cdot 10^7$ Keime je cm^2 gefunden. Das bedeutet einen mittleren Abstand der Keime in der Größenordnung von Tausendstelmillimetern. Das ist aber die Größenordnung, die grobe Störstellen in Kristallen, etwa Wachstumslamellen oder Mosaikblöcke, voneinander entfernt sind, und es ist vernünftig, daß der erste, keimbildende Angriff des Chlors an solchen Stellen erfolgt. – Nach Überschreitung des Geschwindigkeitsmaximums ist der weitere Verlauf nicht mehr interessant: die Geschwindigkeit wird immer mehr unabhängig von Menge und Korngröße. Die Aktivierungsenergie nimmt zu in dem Maße, in dem die zweite der oben angeschriebenen Reaktionen die Oberhand gewinnt.

Reaktionen mit Lösungen

Wir gehen nunmehr über zu Reaktionen, bei denen *B* und/oder *D* gelöste Stoffe sind, also Reaktionen auf nassem Wege. Die Verhältnisse liegen hier insofern anders, als auch feste Phasen ohne erheblichen Dampfdruck und ohne erhebliche Ionenbeweglichkeit in Reaktion treten können, indem sie gemäß ihrem Löslichkeitsprodukt teilweise oberflächlich in Lösung gehen, worauf dann die neue Phase sich aus der Lösung ausscheidet. Es hängt dann von den Bedingungen im einzelnen ab, mit welcher Geschwindigkeit sich dieser Vorgang vollzieht, auch, ob die neue Phase auf der alten oder in der freien Lösung entsteht, und endlich, ob sie orientiert ist oder nicht.

Über das auf Silberhalogeniden sich durch reduzierende Lösungen ausscheidende, unorientierte Silber haben wir schon gesprochen. Wir wollen uns jetzt vorwiegend mit Austauschreaktionen beschäftigen von der Art

$$AgCl + Br' \rightarrow AgBr + Cl'$$

Man kann sie leicht verifizieren, indem man z. B. einen Einkristall von Chlorsilber in eine Kaliumbromidlösung einlegt und die entstandene Schicht röntgenographisch untersucht. Wir betrachten zunächst solche Fälle, in denen keine Isomorphie-Beziehung und infolgedessen auch keine gegenseitige Löslichkeit zwischen den beiden festen Phasen besteht. Drei solche Fälle sind untersucht worden. Der erste Fall ist:

$$AgBr + J' \longrightarrow AgJ + Br'$$

Während Silberbromid kubisch ist, kristallisiert AgJ hexagonal. Dennoch tritt orientierte Aufwachsung ein, weil die Oktaeder-Fläche (111) AgBr mit der Basisfläche (0001) AgJ gleiche Besetzung aufweist, nämlich ein hexagonales Netz gleichnamiger Ionen. Allerdings

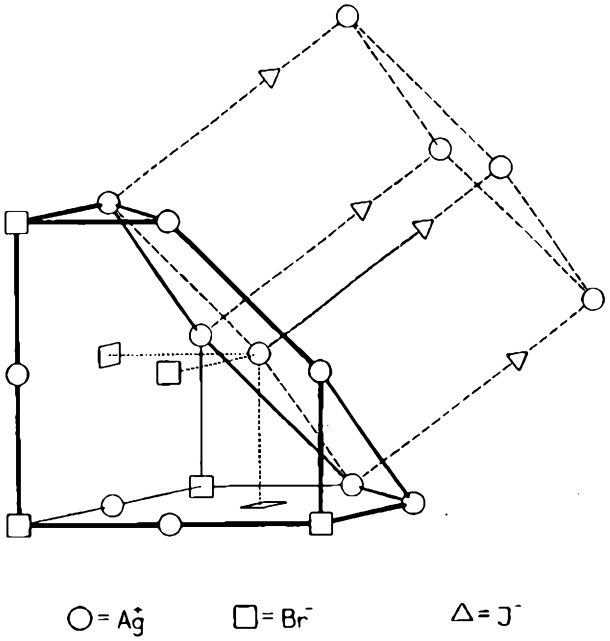


Abb. 3. Aufwachsung von AgJ auf AgBr, (0001) auf (111)

ist die Abweichung der linearen Dimensionen mit 13 % größer als sonst bei orientierten Anläufen nach Bedingung 3 erforderlich. Daß trotzdem die Orientierung möglich ist, wird durch eine energetische Begünstigung der betreffenden Anordnung[7] erklärt. Abb. 3 zeigt diese Aufwachsung, links den an der (111)-Ebene abgeschnittenen AgBr-Würfel, rechts das aufgewachsene AgJ-Prisma. Man sieht von unten in die gemeinsame Ebene hinein. Die punktierten Linien um das zentrale Ag^+ zeigen, daß seine Sechser-Koordination im AgBr durch die Aufwachsung zur Vierer-Koordination, wie im AgJ selbst, umgebaut wird.

Ein zweiter interessanter Fall ist die Reaktion

$$TlBr + Ag^+ \longrightarrow AgBr + Tl^+$$

Beim Eintauchen von TlBr-Einkristallen in $AgNO_3$-Lösung wächst Silberbromid orientiert auf TlBr auf, obgleich TlBr kubisch im CsCl-Gitter, AgBr aber im NaCl-Gitter kristallisiert. Die beiden Rhombendodekaederflächen (110) fallen aufeinander, und zwar so, daß die Richtung [100] in der einen parallel [010] in der anderen ist[8]. Es ließ sich zeigen, daß diese Aufwachsung dichter und daher fester ist als die gewöhnlich beim Aufkristallisieren, z. B. von NH_4Br auf PbS, beobachtete Aufwachsung der beiden Würfelflächen (100) aufeinander mit $[100]NH_4Br \,//\, [110]PbS$. Es liegt dies daran, daß (110)-Flächen am PbS nicht auftreten, wohl aber am CsCl-Gitter des TlBr.

Der dritte Fall ist ein solcher, in dem die Gitter so weit verschieden sind, daß überhaupt keine affinen Netzebenen mehr existieren, so daß keine orientierte Aufwachsung eintreten kann. Es ist die Reaktion:

$$PbCrO_4 + SO_4'' \longrightarrow PbSO_4 + CrO_4''$$

Das in schwefelsaurer Lösung aus Bleichromat entstehende Sulfat wächst größtenteils frei in der Lösung, teilweise auch an der Oberfläche des Chromats, zuweilen sogar als Pseudomorphose an dessen Platz, immer aber völlig polykristallin und unorientiert. Dafür aber läßt sich in diesem Fall die Kinetik des Vorgangs gut verfolgen, da die freigewordenen CrO_4'' photometrisch als Funktion der Zeit bestimmt werden können[9]. Es stellte sich dabei heraus, daß das Lösungsgleichgewicht des Bleichromats immer unmeßbar rasch sich einstellt, wobei allerdings sein Löslichkeitsprodukt in Gegenwart von steigenden Mengen von SO_4''-Ionen immer geringer wird wegen der Adsorption von SO_4''-Ionen an seiner Oberfläche. Geschwindigkeitsbestimmend ist dann die Bildung des Sulfates aus Blei- und Sulfat-Ionen, die teilweise in der freien Lösung, teilweise an der Oberfläche des Mutterkristalls erfolgt.

[7] G.-M. Schwab, *Trans. Faraday Soc. 43* (1947) 715; *Z. anorg. allg. Chem. 254* (1947) 221.

[8] G.-M. Schwab, *Trans. Faraday Soc. 43* (1947) 724; *Z. anorg. allg. Chem. 254* (1947) 234.

[9] G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis, Kolloid-Z. *104* (1943) 67.

Wir wenden uns jetzt solchen Lösungsreaktionen zu, in denen *A* und *C* miteinander Mischkristalle zu bilden in der Lage sind. Das können entweder Reaktionen sein, bei denen ein schwerer lösliches Produkt gebildet wird, wie

$$AgCl + Br' \longrightarrow AgBr + Cl'$$
$$TlCl + Br' \longrightarrow TlBr + Cl'$$
$$PbCl_2 + 2Br' \longrightarrow PbBr_2 + 2Cl'$$

oder aber es können Reaktionen sein, bei denen ein leichter lösliches Produkt entsteht, entweder aus chemischen Gründen, wie bei

$$2AgBr + Cl_{2(aq)} \longrightarrow 2AgCl + Br_{2(aq)}$$

oder weil das Produkt durch Mischkristallbildung stabilisiert und schwerer löslich gemacht worden ist, wie bei

$$AgBr + Cl' \text{ (konz.)} \longrightarrow AgCl \text{ (Mischkristall)} + Br'$$ [10]

Während nun, wie wir sahen, in gasförmigem Chlor auf AgBr unorientiertes AgCl aufwächst, wächst in Chlor*wasser* das AgCl orientiert auf, und zwar deshalb, weil eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen (kenntlich an einer kontinuierlichen Schwärzung zwischen Mutterinterferenz und Tochterinterferenz) den Übergang vermittelt. Wegen der Isomorphie beider Gitter liegen hier die Interferenzflecken beider Gitter auf den Schichtliniendiagrammen der Einkristalle dicht nebeneinander, und beide Gitter stehen völlig parallel. Man bezeichnet diese Erscheinung als «isomorphen Anlauf». Ähnlich wächst nicht reines AgCl auf AgBr in konzentrierten Cl'-Lösungen auf, sondern ein Mischkristall von 40 % AgCl bei gefälltem, von 80 % AgCl bei geschmolzenem AgBr, weil nur er in der betreffenden Lösung eine kleinere Löslichkeit hat als AgBr.

Auch bei der Gruppe von Reaktionen, in denen ein schwerer löslicher Körper entsteht, ist das Auftreten von Mischkristallen charakteristisch. So wächst auf TlCl in Br'-Lösung nach 24 Stunden ein 50prozentiger Mischkristall auf und erst nach drei Tagen das reine TlBr. Der Anlauf von TlBr in J'-Lösung bleibt sogar endgültig beim Mischkristall stehen, weil reines TlJ sich in der Gitterkonstante zu stark (5,5 %) unterscheidet. TlJ wächst aus dem Grunde auf TlCl überhaupt nicht auf. Auf AgCl entsteht stets *neben* dem stabilen Endprodukt, AgBr, ein Mischkristall, der nach 20 Sekunden 60 %, nach 30 Sekunden 70 % und nach 60 Sekunden 85 % AgBr enthält.

Da alle diese Mischkristalle mit einer Lösung im Gleichgewicht stehen müssen, die einen großen Überschuß an Cl' enthält, muß man sich offenbar folgende Vorstellung von ihrer Entstehung machen: Unmittelbar vor der Oberfläche besteht die Br'-Konzentration, die mit dem AgBr im Gleichgewicht ist, und diese fällt innerhalb einer kleinen Diffusionsstrecke auf fast null ab. Ebenso fällt die Cl'-Konzentration von ihrem hohen, vorgegebenen Wert im Lösungsinnern auf sehr kleine Werte in unmittelbarer Nähe der sie verzehrenden Ober-

[10] G.-M. Schwab, *Kolloid-Z. 101* (1942) 204, s. a. Anm. [2,7,8].

fläche ab, und irgendwo dazwischen, dort, wo der orientierte Mischkristall gebildet wird (10^{-8} cm vor der Oberfläche), besteht dann gerade das Konzentrationsverhältnis, das diesen Mischkristall entstehen läßt.

Über die Geschwindigkeit dieser Vorgänge kann man sich noch keine genauen Vorstellungen machen, weil sie ja nicht zu Ende gehen, sondern zum Stillstand kommen, wenn der Grundkristall überwachsen ist, und dann nur äußerst langsam zum stabilen Bromid weiterlaufen. Dieser Stillstand tritt bei Silbersalzen nach Sekunden, bei Thalliumsalzen und Bleisalzen nach Minuten ein, ohne daß ein sinnvoller Zusammenhang mit den Werten der Löslichkeitsprodukte oder ihrer Verhältnisse bestünde.

Kürzlich hat sich J. GRADMAIER[11] eingehend mit den betreffenden Vorgängen bei den Bleihalogeniden beschäftigt, die nicht dem regulären System angehören, aber lückenlos miteinander mischbar sind. Die Löslichkeitsprodukte von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ liegen zwar weit auseinander ($2{,}3 \cdot 10^{-5}$ und $8{,}5 \cdot 10^{-8}$), aber dennoch lassen sich die Reaktionen in beiden Richtungen führen, d. h. $PbCl_2$ läßt sich mit konzentrierter HBr in $PbBr_2$ überführen und $PbBr_2$ durch konzentrierte HCl in $PbCl_2$, weil noch die Komplexbildungsvorgänge

$$PbCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_4^{--}$$
$$PbBr_2 + 2Br^- \rightleftharpoons PbBr_4^{--}$$

mit der besonders großen Stabilität des $PbBr_4^{--}$ dazukommen.

Beim Anlauf von $PbBr_2$ in Salzsäure wurden nun nebeneinander zwei Mischkristalle gefunden, ein chloridarmer (7–8 %) und ein chloridreicher (anfangs 80 %, schließlich 100 %) und mit geringer Intensität auch die dazwischen gelegenen. Bei hoher HCl-Konzentration (5-n) entstehen daneben auch ungeordnete chloridreiche Mischkristalle, bei noch höherer Konzentration dagegen treten die chloridreichsten Mischkristalle überhaupt nicht mehr auf.

[11] J. GRADMAIER, Diplomarbeit, Universität München 1955.

Es ist klar, daß diese verwickelten Verhältnisse durch das Zusammenspiel von einfacher Auflösung unter Dissoziation in einfache Ionen und von Komplexbildungsreaktionen hervorgebracht werden. Eine quantitative Theorie setzt aber wohl eine genauere Kenntnis der räumlichen Anordnung der Schichten voraus.

Schluß

Die im vorstehenden geschilderten Beispiele von Anlaufreaktionen in Gasen und in Lösungen mit und ohne Mischkristallbildung und mit und ohne Orientierung dürften gezeigt haben, wie mannigfaltig das Gebiet dieser Vorgänge gestaltet ist und wie verschiedenartige kinetische und kristallographische Verhältnisse anzutreffen sind. Es ist eben wesentlich, daß nicht, wie die Thermodynamik vielleicht vermuten ließe, ein Schema für alle Vorgänge der besprochenen Art gilt, sondern daß die Beschaffenheit des Systems und die Beziehungen zwischen den verschiedenen Phasen in jedem Falle andere Erscheinungen schaffen können. Eben deshalb mußten viele Beispiele untersucht werden, um die verschiedenen Typen herauszuarbeiten.

Die praktische Bedeutung solcher Untersuchungen liegt unmittelbar auf der Hand, ist aber recht mannigfaltig: man denke an die Korrosion der Metalle, aber auch der Baustoffe, an die Photographie, an doppelte Umsetzungen in der anorganischen Technik, an die Reaktionen im Mörtel und Zement, an metallurgische Vorgänge, an die Veränderungen von Ofen- und Konverter-Futtern usw. Alle diese Gebiete werden früher oder später Nutzen aus der Erkenntnis der Elementarvorgänge in Phasengrenzen ziehen.

Allen Stellen, die diese Untersuchungen oder einen Teil davon unterstützt haben, wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Münchner Universitäts-Gesellschaft, sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.