

Über chemische Reaktionen in Gemengen fester Stoffe bei erhöhter Temperatur.

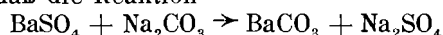
Von G. TAMMANN, Göttingen.

(Eingeg. 27. Mai 1926.)

Es besteht das Vorurteil, daß in pulverförmigen Gemengen fester Stoffe chemische Reaktionen entweder überhaupt nicht oder doch nur sehr langsam verlaufen. In der Tat trifft das für die leichtschmelzenden Kohlenstoffverbindungen zu, aber die schwerschmelzenden Oxyde, Sulfide u. a. reagieren miteinander bei hinreichenden Temperaturerhöhungen weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte mit erheblicher Geschwindigkeit; gewisse Reaktionen können sogar stürmisch verlaufen, indem durch die frei werdende Reaktionswärme die Temperatur des Gemenges um mehrere hundert Grad steigt (Kohle und Silicium). Aus basischen Oxyden und Säureanhydriden bilden sich dabei Salze. Auch in pulverförmigen Gemengen zweier Metalle können sich bei hinreichender Temperaturerhöhung schnell ihre Verbindungen bilden, und auch die doppelte Umsetzung von Salzen kann sich bei hinreichender Temperatursteigerung schnell vollziehen (Hedvall).

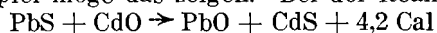
Die Richtung des Reaktionsverlaufes zwischen zwei Kristallarten ist diejenige, in der Wärme entwickelt wird. Gleichgewichtszustände können nur bei einer bestimmten Temperatur bestehen (van't Hoff), oberhalb dieser Temperatur ist das eine System, unterhalb derselben das andere beständig. Das Auftreten von Gleichgewichtszuständen ist aber selten. Sie können, wie eine eingehende thermodynamische Untersuchung ergab, nur auftreten, wenn die Reaktionswärme klein ist, und die Summen der spezifischen Wärmen vor und nach der Reaktion merklich verschieden sind. Bei größeren Reaktionswärmen, mehr als etwa 1000 cal pro Mol, verlaufen die Reaktionen immer zu Ende.

Bekanntlich hat der verdienstvolle Forscher W. Spring geglaubt, daß die Reaktion



in Abwesenheit von Wasser bei 160° zu einem, wenn auch langsam sich einstellenden Gleichgewicht führt. Nachprüfungen ergaben, daß der Umsatz bei dieser Reaktion erst von 850° an merklich wird, und daß sie in Abwesenheit von Wasser in der umgekehrten Richtung verläuft als bei Anwesenheit von Wasser, bei der diese Reaktion zu einem bekannten Gleichgewicht führt. W. Spring verteidigte seine Ansicht, daß auch die Reaktionen zwischen zwei Kristallarten allgemein zu Gleichgewichten führen, mit der Bemerkung, daß dem Aggregatzustand ein so wesentlicher Einfluß nicht zuzuschreiben sei.

Die Anwendung der Thermodynamik auf die Chemie hat aber die Irrigkeit dieser Ansicht erwiesen. Ein weiteres Beispiel möge das zeigen. Bei der Reaktion:



werden 4,2 große Kalorien entwickelt, die Reaktion wird also in Abwesenheit von Wasser zu Ende verlaufen müssen. In wässriger Lösung verläuft sie aber, weil PbS viel schwerer löslich ist als CdS, in umgekehrter Richtung und führt zu einem nicht genauer untersuchten Gleichgewicht.

Die Hauptmethode zum Nachweis des Eintritts der Reaktion.

Die bequemste Methode zum Nachweis des Verlaufes einer Reaktion in pulverförmigen Gemengen zweier

Kristallarten ist die Aufnahme von Erhitzungskurven. Zur Aufnahme einer Erhitzungskurve wird das Gemenge in einem schwer schmelzbaren Röhrchen um das geschützte Thermoelement mittels eines gelochten Eisens mit der Hand zusammengedrückt, das Röhrchen in einem kleinen elektrischen Öfchen mit Drahtwicklung (Chrom-Nickeldraht) erhitzt und die Temperatur alle 10 Sekunden abgelesen. Beim ersten Erhitzen beginnt die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit bei einer gewissen Temperatur und kann innerhalb des Erhitzungsintervalls sich bis zum möglichen Umsatz vollziehen. Um die Temperaturen des Beginns und des Endes der Reaktion besonders deutlich zu erkennen, wird eine zweite Erhitzungskurve aufgenommen. Zeichnet man beide Kurven, beginnend bei derselben Temperatur, so muß die erste Erhitzungskurve über der zweiten liegen innerhalb des Temperaturintervalls, in dem sich die Reaktionswärme entwickelt (Fig. 1). Die Temperaturen des Beginns und des Endes der Reaktion sind dann deutlich zu erkennen.

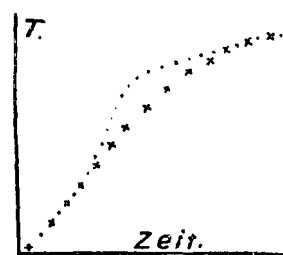


Fig. 1.

Das Flächenstück zwischen der ersten und zweiten Kurve ist proportional der Reaktionswärme pro Mol mal dem Umsatz in Mol, wenn die Erhitzung mit gleicher Geschwindigkeit und unter sonst gleichen Bedingungen vorgenommen wird. Wenn der Umsatz bei der erreichten Höchsttemperatur nicht seinen maximalen Betrag erreicht hat, oder wenn bei der erreichten Höchsttemperatur die erste Erhitzungskurve mit der zweiten nicht wieder zur Deckung gekommen ist, so kann die Erhitzung bei einer bestimmten Temperatur abgebrochen werden. Dann wird jene Beziehung für das Flächenstück zwischen den beiden Erhitzungskurven bis zur Zeit des Abbruchs der Erhitzung ebenfalls gelten, nur ist dann der Umsatz im Gemenge nach der Abkühlung analytisch zu ermitteln. Dieses Verfahren zur Bestimmung von Reaktionswärmen ist aus einer Reihe von Gründen allerdings nur ein angenähertes, das Werte mit einem Fehler von 10% ergibt. Es läßt aber auch die Ermittlung von Reaktionswärmen bei Temperaturen über 1000° zu.

Wenn die Reaktionswärme gering ist, und die Reaktion in einem großen Temperaturintervall nur teilweise verläuft, dann fallen die erste und zweite Erhitzungskurve zusammen. Dann kann der Reaktionsverlauf nur durch sukzessives Erhitzen des Gemenges auf bestimmte Temperaturen und analytische Bestimmung des Umsatzes im Erhitzungsprodukt verfolgt werden.

Zur Reaktionskinetik.

Bildet sich aus zwei Kristallarten eine dritte an der Berührungsebene der beiden ersten, so wird die lineare Verdickungsgeschwindigkeit der gebildeten Schicht von der Orientierung der beiden Kristalle zueinander, der Dicke der Schicht, der Temperatur und der Natur der gebildeten Schicht abhängen. Durch diese lineare Geschwin-

digkeit wird auch der Massenumsatz in den pulverförmigen Mischungen beider Kristallarten bestimmt.

Der Einfluß der Orientierung beider Kristalle auf die Verdickungsgeschwindigkeit des in bestimmter Weise orientierten Reaktionsproduktes ist gewiß schwer zu fassen. Wenn auch die Vektore der Verdickungsgeschwindigkeit nicht einzeln bestimmt werden können, so ist doch ein Mittel derselben der Messung zugänglich.

Preßt man in einer Pastillenform zuerst das Pulver der einen Kristallart, so daß die obere Fläche eine Ebene bildet, und preßt dann auf diese das Pulver der zweiten Kristallart, so bildet sich beim Erhitzen der Doppelpastille eine dünne Schicht des Reaktionsproduktes, dessen Dicke in Abhängigkeit von der Zeit nach Abkühlung der Pastille gemessen werden kann. Da an der Berührungsebene beider Kristallarten ihre Körner regellos orientiert sind, so wird in dieser Weise ein Mittel aus den Vektoren der linearen Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Die Messung der isothermen Verdickung der Schicht des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von der Zeit wird ausführbar, wenn das Reaktionsprodukt in seiner Farbe von den beiden Komponenten verschieden ist. An einer Doppelpastille aus Wolframtrioxyd und Kupferoxyd wurden folgende Beobachtungen gemacht. Nach kurzem Erhitzen bildet sich zwischen dem hellgelben und dem

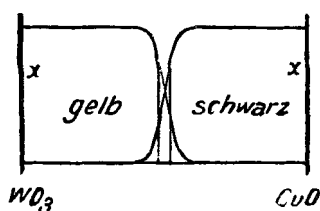


Fig. 2.

schwarzen Teil der Pastille eine dünne, orange Schicht von Kupferwolfram, mit der Zeit verdickt sich diese Schicht zuerst schnell, dann viel langsamer. Mit der Zeit treten an der orangen Schicht immer deutlicher und breiter werdende Schichten auf. Die grünlichgelbe Färbung der einen Schicht geht ganz allmählich in die des Wolframtrioxyd, und die der braunen Färbung ebenso in die des Kupferoxyd über. Die Menge der beiden Komponenten in x Mol der einzelnen Schichten sind in Figg. 2 und 3 in Abhängigkeit von der Lage der Schichten dargestellt. Nach kurzem Erhitzen gibt Fig. 2 die Menge x je einer Komponente an. Die Menge x der einen Komponente ist in den von der ursprünglichen Trennungsebene entfernten Schichten noch unverändert die ursprüngliche, nur an der Trennungsschicht hat sie abgenommen, während die der anderen Komponente merklich zugenommen hat. In dem Schnittpunkt der beiden Kurven sind Wolframtrioxyd und Kupferoxyd in äquivalenten Mengen vorhanden, hier besteht die Schicht nur aus dem Reaktionsprodukt. Mit der Zeit (Fig. 3) nimmt die Menge x der Komponenten in den Schichten, in denen sie ursprünglich nicht vorhanden waren, erheblich zu. Die Schicht äquivalenter Mengen bleibt immer sehr dünn; da aber die Körner des orangen Kupferwolfram sowohl die Färbung des Wolframtrioxyds als auch die des Kupferoxyds verdecken, die bis zu einer gewissen Dicke der orangen Schicht nur in geringem Überschuß vorhanden sind, so erscheint die Mittelschicht rein orange. Die Färbungen der grünlichgelben und der braunen Schichten, die ganz allmählich in Gelb und Braun übergehen, sind nicht homogen, bei hinreichender Vergrößerung sind in ihnen orange Teilchen zu erkennen. Man hat sich also vorzustellen, daß in diese Schichten Fäden des orangen Reaktionsproduktes hineinragen, wodurch die Verfärbung dieser

Schichten bewirkt wird. Dadurch, daß diese Fäden verschieden lang sind, wird der Eindruck einer allmählichen Abnahme der grünlichen und der braunen Färbung hervorgerufen. Die verschiedene Länge dieser Zickzackfäden kann bedingt sein durch Abbruch der Reaktion infolge mangelhafter Berührung der Körner, und durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der kristallographischen Orientierung der Körner zueinander. Die Grenzen zwischen der orangen Schicht und den an sie grenzenden grünlichen und braunen Schichten sind scharf zu erkennen, daher kann die Verdickung der orangen Schicht mit fortschreitender Erhitzung gemessen werden. Dagegen ist es nicht möglich, die Verdickung der grünlichen und braunen Schichten zu messen, weil sie zu allmählich in die gelben bzw. schwarzen Schichten übergehen.

Die isotherme Verdickung der orangen Schicht läßt sich wiedergeben durch die Gleichung:

$$l = b \log t + \text{const.}$$

Hier bezeichnet l die Dicke der Schicht, t die Erhitzungszeit, und b einen von der Temperatur abhängigen Wert.

In einer Reihe von Körnern, in der die beiden Komponenten abwechseln, werden Unterbrechungen vorkommen, durch die das Fortschreiten der Reaktion ge-

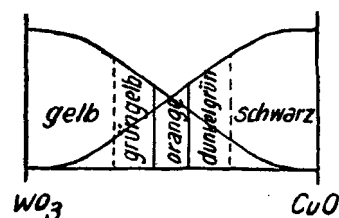


Fig. 3.

hemmt wird. Daher wird die Zahl der Fäden, in denen die Reaktion fortschreitet, mit der Zeit immer geringer. Diese Annahme wird auch der Beobachtung über die Verfärbung der an die orange Schicht grenzenden Schichten gerecht. Da in gleichen Zeiten die Anzahl der Fäden ohne Unterbrechungen mit vorschreitender Zeit immer geringer wird, so muß die Verdickungsgeschwindigkeit der orangen Schicht umgekehrt proportional der Zeit sein. Es wird also mit Ausnahme der Anfangsgeschwindigkeit gelten:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{b}{t}$$

Die Integration dieser Gleichung führt zu dem empirisch gefundenen Gesetz. Der Wert b gibt an den Bruchteil aller Fäden, in denen während der Bewegung der Grenze in der Zeiteinheit ein Hindernis auftritt. Da während gleicher Zeiten in den für die Reaktion noch in Betracht kommenden Fäden derselbe Bruchteil für die Reaktion ausscheidet, so muß die Dicke der orangen Schicht verzögert zunehmen, obwohl die lineare Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaktion in einem ununterbrochenen Kristalle eine stationäre ist.

Die lineare Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion dl/dt zu ermitteln, ist schon deshalb schwierig, weil bei der Erwärmung der Doppelpastille eine gewisse Zeit verstreicht, bevor sie die Versuchstemperatur angenommen hat. Daher sagen auch jene Gleichungen, die sich auf spätere Verdickungsgeschwindigkeiten beziehen, nichts über die Anfangsgeschwindigkeit aus, für die andere Gesetze gelten.

Die Temperatur des merklichen Beginns der Reaktion.

Bringt man zwei Kristalle, die miteinander zu reagieren vermögen, z. B. Siliciumdioxyd und Calciumoxyd, mit-

einander in Berührung bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet sich wahrscheinlich sofort eine Schicht CaSiO_3 von der Dicke einer Moleküllschicht. Die Reaktion schreitet aber nicht weiter vor, weil in der Gitternetzebene der Calciumsilicatschicht, wie im SiO_2 - und im CaO -Kristall die Atome nur um ihre Gitterpunkte schwingen. Bei Steigerung der Temperatur tritt aber eine eigentümliche Bewegung in den Kristallen ein. Moleküle oder Atomgruppen (Ionen) beginnen ihre Plätze zu wechseln, dadurch wird die Moleküllschicht des Reaktionsproduktes für gewisse Atomgruppen durchlässig, und die Reaktion beginnt merklich zu werden.

Diese Temperatur des beginnenden Platzwechsels, oder des Beginns der inneren Diffusion, ist für alle Reaktionen im festen Zustande von fundamentaler Bedeutung. Ihre Lage ist auch von praktischem Interesse, da unterhalb derselben die Reaktion sich nicht merklich, über derselben aber häufig schnell vollzieht.

Zur Bestimmung der Temperatur des Platzwechsels haben wir folgende Methoden:

1. In Mischkristallreihen, auf die ein Agens wirkt, das nur die eine Komponente angreift, verschwinden die scharfen Einwirkungsgrenzen, wenn die Temperatur des Beginns des Platzwechsels überschritten wird.

2. Wird zu einem edlen Metalle ein unedleres gefügt, das mit ihm Mischkristalle bildet, so wird durch Zusatz des unedleren Metalles die galvanische Spannung des edleren Metalles nicht erhöht, so lange keine innere Diffusion beider Atomarten vorhanden ist; tritt aber diese ein, so wächst die Spannung schon durch einen geringen Zusatz des unedleren Metalles bis fast auf die Spannung des unedleren an.

Nach diesen Methoden ergibt sich die absolute Temperatur des beginnenden Platzwechsels zu rund $\frac{1}{3}$ der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes der leichter schmelzenden Komponente.

Mischkristalle	Absolute Temp. des Schmelzp. Grad	Absolute Temp. des Beginns der inneren Diffusion Grad	
Cu—Au	1200	400	0,30
Ni—Pt	1800	550	0,31
Cd—Hg	373	170	0,22

3. Eine allgemeine Methode zur Feststellung der Temperatur des Beginns der inneren Diffusion ist folgende: Beginnt der Platzwechsel, so beginnen Kristalle derselben Zusammensetzung bei ihrer Berührung zusammenzubacken, weil sich zwischen zwei Kristallen verschiedener Orientierung eine Schicht einheitlicher Orientierung bildet, denn zwei beliebig orientierte, sich berührende Kristalle sind nicht im Gleichgewicht miteinander.

Rührt man das Pulver einer Kristallart mit einem mechanisch getriebenen Rührer, der sich gerade gleichmäßig durch das Pulver bewegt, so beobachtet man, daß beim Erhitzen des Pulvers der Rührer bei einer bestimmten Temperatur stehen bleibt. Bei wiederholtem Erhitzen findet das Stehenbleiben des Rührers immer wieder bei derselben Temperatur statt. Der Grund hierfür ist in einem Zusammenbacken des Pulvers bei der Temperatur des Stehenbleibens des Rührers zu suchen, da durch das Zusammenbacken der Körner die Widerstände sehr vergrößert werden, welche der Rührer zu überwinden hat. Die Temperatur dieses Zusammenbackens der Körner des Gemenges einer Kristallart darf als die Temperatur des Beginns des merklichen Platzwechsels der Moleküle betrachtet werden.

Für Salze beträgt die absolute Temperatur des Zusammenbackens, des Beginns der Rekristallisation, im

Mittel 0,57 der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes. Bei Oxyden, Sulfiden und Salzen treten sehr häufig Umwandlungspunkte auf, bei deren Temperaturen Moleküle oder Atomgruppen auch ihre Plätze im Gitter wechseln. Wenn bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes der Platzwechsel noch nicht merklich ist, so wird er jedenfalls beim Umwandlungspunkt merklich, und das Zusammenbacken tritt bei dieser Temperatur ein. Natürlich können auch Umwandlungspunkte in das Temperaturgebiet fallen, in dem die innere Diffusion schon vorhanden ist. Die Reaktionen zwischen zwei Kristallarten können auch nur dann mit merklicher Geschwindigkeit vor sich gehen, wenn mindestens in einer der beiden Kristallarten und dem gebildeten Reaktionsprodukt der Platzwechsel besteht. Dann können gewisse Atomgruppen durch die Schicht des Reaktionsproduktes dringen und sich in das Gitter der einen oder beider Komponenten lagern, indem sie dieses aufweiten.

In folgender Tabelle sind für einige Reaktionen die Temperaturen des Beginns der Reaktion, entnommen den Temperatur-Zeitkurven bei der Erhitzung des Reaktionsgemenges, und die Temperaturen des beginnenden Zusammenbackens für die fettgedruckte Komponente zusammengestellt.

Reaktion	Reaktions- temp. in °	Temp. des Zusammen- backens in °
$\text{PbO} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{ZnO}$ 50,5 229,6 116,3 84,4	500	466 ± 6
$\text{PbO} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{CuO}$ 50,5 111,5 116,3 39,7	490	—
$\text{PbO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Pb} + \text{FeO}$	~ 460	—
$\text{PbO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{PbWO}_4$	480	—
$\text{PbO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{PbMoO}_4$	460	—
$\text{CuO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{FeO}$	610	566 ± 7
$\text{CuO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CuWO}_4$	600	—
$\text{CuO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{CuMoO}_4$	610	—
$\text{WO}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{Schwärzung}$	300—340	308 ± 19
$\text{WO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgWO}_4$	300	—
$\text{WO}_2 + \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaWO}_4 + \text{CO}_2$ dagegen:	300	—
$\text{WO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaWO}_4 + \text{CO}_2$	510	—
$\text{MoO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgMoO}_4$	425	435 ± 10
$\text{MoO}_3 + \text{BeO} \rightarrow \text{BeMoO}_4$	400	—
$\text{MoO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaMoO}_4$ dagegen:	425	—
$\text{MoO}_3 + \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaMoO}_4 + \text{CO}_2$	~ 660	—
$\text{MoO}_3 + \text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrMoO}_4 + \text{CO}_2$	~ 700	—
$\text{PbS} + \text{CdO} \rightarrow \text{PbO} + \text{CdS}$ 20,3 ~ 63 50,5 34	440	470 ± 10
$\text{ZnS} + \text{PbO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{PbS}$ 41,6 50,5 84,4 20,3	400	390 ± 15
$\text{ZnS} + \text{CdO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{CdS}$ 41,6 ~ 63 84,4 34	400	—
$\text{ZnS} + \text{CuO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{CuS}$ 41,6 39,7 84,4 11,6	400	—
$\text{ZnS} + \text{Mg} \rightarrow \text{Zn} + \text{MgS}$	~ 440	—
$2 \text{NaCl} + \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbCl}_2$ 196 216,3 328,6 85,7	~ 355	347 ± 12
$2 \text{AgJ} + \text{Zn} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{ZnJ}_2$	~ 180	191 ± 6
$\text{CeO}_2 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{CeMoO}_4 + \text{O}$	~ 200	—
$\text{CeO}_2 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CeWO}_4 + \text{O}$	240	—
$\text{CeO}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CeSiO}_3 + \text{O}$	290	—

Für eine Reihe von Additionsreaktionen, an denen sich das Bleioxyd beteiligt, liegen ihre Beginnstemperaturen bei der des Zusammenbackens des Bleioxyds; dasselbe trifft zu für die Reaktionen, an denen sich das Kupferoxyd, das Wolframtrioxyd und Molybdäntrioxyd betei-

ligen. Aber auch für doppelte Umsetzungen trifft das zu; hier scheint für die Reaktion diejenige Komponente maßgebend zu sein, die in die Verbindung der größten Bildungswärme eingeht. Werden Gase bei Additionsreaktionen entwickelt, so brauchen jene Regeln nicht mehr zu gelten. So beginnt die Einwirkung von Molybdäntrioxyd, Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd auf Ceriumdioxyd unter Sauerstoffentwicklung bei 200–300°, während das Ceriumdioxyd erst bei 600° zusammensintert.

Wenn bei der doppelten Umsetzung eine Komponente einen Umwandlungspunkt hat, so beginnt bei dieser Temperatur sowohl das Zusammenbacken als auch die Reaktion.

Reaktion	Reaktions- temp. in °	Umwandl.- Temp. in °
$2 \text{AgNO}_3 + \text{PbO} \rightarrow \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ 57,4 50,5 108,1 ~ 6	160	159,5
$2 \text{AgNO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ 57,4 ~ 151 ~ 223 ~ 6	160	—
$2 \text{AgNO}_3 + \text{BaO} \rightarrow \text{Ba(NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ 57,4 126 $\sim 227,8$ ~ 6	170	—
$2 \text{AgNO}_3 + \text{SrO} \rightarrow \text{Sr(NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ 57,4 ~ 140 ~ 230 ~ 6	172	—
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{PbO} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{Ag}_2\text{O}$ $\sim 167,3$ 50,5 216,3 ~ 6	440	410
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Ag}_2\text{O}$ $\sim 167,3$ ~ 151 $\sim 308,5$ ~ 6	422	—
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SrO} \rightarrow \text{SrSO}_4 + \text{Ag}_2\text{O}$ $\sim 167,3$ ~ 140 341,8 ~ 6	422	—
dagegen: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{BaO} \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{Ag}_2\text{O}$ 167,3 ~ 126 340,2 ~ 6	342	—
$\text{BaCO}_3 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CaCO}_3$ 285,5 $\sim 308,5$ 340 284,5	810	810

Den Zusammenhang der Temperatur des Reaktionsbeginns mit dem Umwandlungspunkt hat schon I. A. Hedvall¹⁾ erkannt. Wenn die Temperaturen des Beginns der inneren Diffusion für die beiden reagierenden Kristallarten zusammenfallen, so sind diese auch die des Beginns der Reaktion. Die Temperatur des Beginns der inneren Diffusion des Reaktionsproduktes scheint in der Regel tiefer zu liegen als die der beiden Komponenten. In der Regel liegt die Temperatur des Beginns der Reaktion entweder bei der Temperatur des Beginns der inneren Diffusion der einen oder der anderen Komponente. Multipliziert man die absoluten Temperaturen der Schmelzpunkte beider Komponenten für den Fall, daß sie Oxyde oder Salze sind, mit 0,57, so erhält man zwei Temperaturen, zwischen denen der Beginn der Reaktion zu erwarten ist.

Die Intensität der inneren Diffusion, die Zahl der Platzwechsel in der Zeiteinheit pro Mol, ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine e-Funktion der Temperatur; dasselbe wird auch für den Umsatz in Mol pro Zeiteinheit zutreffen. Beide Größen werden also mit sinkender Temperatur verschwindend klein. Dementsprechend wird es eine bestimmte Temperatur kaum geben, bei der beide einen von Null verschiedenen Wert haben. Aber einem bestimmten merklichen Wert wird eine bestimmte Temperatur entsprechen, und von diesen Werten an wird der Zuwachs beider Funktionen mit der Temperatur ein sehr erheblicher werden. Dadurch werden die Temperaturen des Beginns der inneren Diffusion und des Beginns der Reaktion auf ein geringes Temperaturintervall beschränkt.

1) Z. anorg. u. allg. Ch. 135, 49 [1924].

Der isotherme Umsatz in pulverförmigen Gemengen.

a) Der mögliche Umsatz.

Durch Anhäufungen von Körnern derselben Komponente des pulverförmigen Gemenges wird ein Teil der Anhäufungen dem Umsatz entzogen. Unter bestimmten Annahmen über die Gestalt und Lagerung der Körner des Gemenges kann man angenäherte Werte für den möglichen Umsatz im ruhenden Pulver angeben.

Wenn die Körner beider Komponenten Kugeln gleichen Durchmessers sind, wenn ferner diese so gelagert sind, daß jede Kugel von sechs anderen berührt wird, und wenn schließlich die Berührung zweier Kugeln verschiedener Art eine hinreichende Bedingung für ihre gegenseitige Durchdringung ist, so kann man aus der Wahrscheinlichkeit der Anhäufungen von Kugeln gleicher Art den möglichen Umsatz in ruhenden Pulvern angeben.

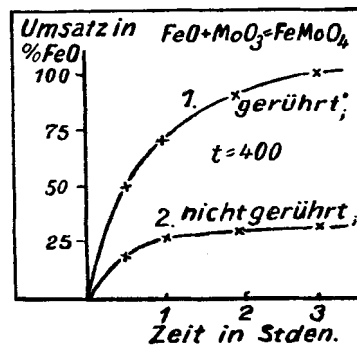


Fig. 4.

Die Wahrscheinlichkeit der Anhäufungen von sieben Kugeln gleicher Art im Gemenge zweier Kugelarten gleicher Zahl ist $2 \times (1/2)^7$. Diese Anhäufung mag ein Oktaeder bilden mit sechs Kugeln in den Ecken und einer in der Mitte. Wenn dieses Oktaeder nur von Kugeln der anderen Art umgeben wäre, so würde sich nur die zentrale Kugel der Reaktion entziehen. Da aber auch Kugeln gleicher Art das oktaedrische Gebilde berühren, so wird die Zahl der geschützten Kugeln um etwa 5% vergrößert werden. Vernachlässigen wir diese, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit der geschützten Kugeln zu 1,56%. Der mögliche Umsatz wäre um etwa 1,6% kleiner als der vollständige.

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse in pulverförmigen Gemengen viel komplizierter. Doch hat auch hier die Erfahrung gelehrt, daß der mögliche Umsatz im ruhenden Pulver dem vollständigen nahekommen kann. Durch Umrühren des Gemenges kann praktisch der vollständige Umsatz erreicht werden, besonders wenn das Rühren von einem Zermahlen der Körner begleitet wird; in jedem Falle wirkt das Rühren beschleunigend auf den Verlauf der Reaktion.

b) Der Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit.

Die lineare Durchdringungsgeschwindigkeit bestimmt den Umsatz in dem pulverförmigen Gemenge. Da die Durchdringungsgeschwindigkeit zweier Körner der Elementarvorgang ist, der sich im Gemenge vielfach wiederholt, so muß auch eine Gleichung von der Form der Abhängigkeit der Schichtdicke des Reaktionsproduktes von der Zeit für den Umsatz im Gemenge in Abhängigkeit von der Zeit gelten:

$$u = \text{bln } t + \text{const.}$$

In der Tat gibt diese Gleichung einen hinreichenden Anschluß an die Beobachtungen. In Fig. 4 ist für die Reaktion $\text{FeO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{FeMoO}_4$ der prozentuale Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit bei 400° wiedergegeben. Die Form der Kurven entspricht der Gleichung. Der starke

Einfluß des Umrührens des pulverförmigen Gemenges ist deutlich zu ersehen.

c) Der Umsatz in Abhängigkeit von der Korngröße.

Wenn der Radius des Kornes kleiner ist als die Dicke der Schicht des Reaktionsproduktes, so wird nach einer Erhitzungszeit, auf die sich jene Dicke bezieht, der Umsatz ein fast vollständiger sein, wenn aber der Radius des Kornes größer ist als jene Dicke, so wird der Umsatz mit wachsender Korngröße abnehmen. Für die Bildung der Kupferwolframschicht in der Doppelpastille ergab sich bei 770° und 30 Minuten eine Dicke von 0,08 mm. Daher müßte in einem gepreßten molaren Gemenge von Kupferoxyd und Wolframtrioxyd der Umsatz in 30 Minuten bei 770° vom Korndurchmesser 0—0,16 mm ein fast vollständiger sein, während er vom Durchmesser 0,16 mm an abnehmen sollte. Die in folgender Tabelle angegebenen Bestimmungen bestätigen das.

CuO + WO ₃	
Durchmesser des Kornes in mm	Umsatz in % CuO
0,007	98,9
0,14	98,3
0,20	96,5
0,30	82,3
0,48	58,8
1,00	24,0

Auch bei den Gemengen von Calciumoxyd und Molybdäntrioxyd sowie Bleioxyd und Wolframtrioxyd wurde die Abnahme des Umsatzes mit wachsender Korngröße festgestellt. Die Durchdringungsgeschwindigkeit der beiden Kornarten ist in diesen beiden Fällen so gering, daß auch bei der kleinsten Korngröße der Umsatz noch lange nicht vollständig ist.

CaO + MoO ₃ erhitzt bis 675°			PbO + WO ₃ erhitzt bis 600°		
Korngröße des CaO in mm	Korngröße der MoO ₃ in mm	In Reaktion getreten % MoO ₃	Korngröße des PbO in mm	Korngröße der WO ₃ in mm	In Reaktion getreten % WO ₃
0,005	0,005	70,66	0,007	0,003	44,42
1,3	0,005	60,56	1,3	0,003	12,11
1,3	1,3	45,05	1,3	1,3	7,25

Der Nachweis kleiner Flüssigkeitsmengen in pulverförmigen Gemengen.

Wenn das Zustandsdiagramm einer binären Mischungsreihe bekannt ist, so kann man aus demselben die Temperatur des Eutektikums mit der tiefsten eutektischen Temperatur entnehmen. Beim Erhitzen der betreffenden Mischung beginnt das Schmelzen bei der tiefsten eutektischen Temperatur. In der Regel werden aber außer den beiden Komponenten noch andere Stoffe als Beimengungen zugegen sein, deren Gegenwart beim Erhitzen Veranlassung zur Bildung polyeutektischer Schmelzen bei relativ tiefen Temperaturen gibt.

Zur Entscheidung der Frage, ob sich im Temperaturintervall der Reaktion nicht geringe Mengen von Flüssigkeit gebildet haben, muß die Änderung einer Eigenschaft mit der Temperatur herangezogen werden, die beim Übergang vom Kristallzustand in den flüssigen besonders groß ist. Hierzu empfiehlt sich besonders die Bestimmung des elektrischen Widerstandes gepreßter Pastillen. Der Unterschied des spezifischen Leitvermögens eines Salzes in kristallinischer und flüssiger Form ist in der Regel sehr groß, und daher können durch Widerstandsbestimmungen sehr geringe Flüssigkeitsmengen, verteilt zwischen den kristallinen Körnern eines Konglomerats, nachgewiesen werden.

Die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens eines Salzes von der Temperatur wird durch die Kurve 1, Fig. 5, wiedergegeben. Mit der Temperatur wächst von ganz verschwindenden Werten das Leitvermögen zuerst nach einer e-Funktion an, beim Schmelzpunkt T_s springt es dann auf das Leitvermögen des flüssigen Salzes, um sich weiter relativ weniger zu ändern. Das sprunghafte Anwachsen des Leitvermögens beim Schmelzpunkt ist ein ganz außerordentlich großes, daher muß das Leitvermögen einer Salzpastille sehr erheblich anwachsen, wenn sich bei einer gewissen Temperatur polyeutektische Schmelzen bilden und ihre Menge mit wachsender Temperatur zunimmt. Die Kurve 2, Fig. 5, bezieht sich auf das Leitvermögen einer Salzpastille, in der geringe

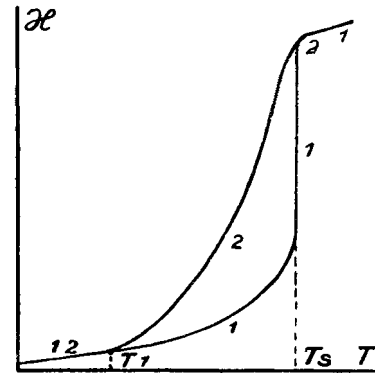


Fig. 5.

Mengen von Beimengungen enthalten sind. Bei tieferen Temperaturen, unterhalb T_1 , fallen die Kurven des reinen Salzes 1 und die des Salzes mit Beimengungen 2 zusammen. Bei der polyeutektischen Temperatur T_1 beginnt die Abweichung, die bei höheren Temperaturen sehr erheblich wird.

Eine genaue Bestimmung des Leitvermögens von Salzen verursacht recht erhebliche Schwierigkeiten. Für unsere Zwecke ist aber eine angenäherte Bestimmung hinreichend, da die Unterschiede einer Pastille mit oder ohne Beimengungen in einem gewissen Temperaturintervall sehr groß sind. Dieses angenäherte Verfahren ist kurz folgendes:

An eine Pastille von 1 mm Dicke und 14 mm Durchmesser werden durch zwei in den Ofen führende Stäbe zwei Pt-Elektroden gepreßt. Das Thermoelement berührt die Pastille. In der Brückenschaltung kann mit dem Telefon der Widerstand der Pastille, wenn er bei steigender Temperatur unter 40 000 Ohm gesunken ist, mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden.

Wenn beide Komponenten des molaren Gemenges spezifische Widerstände derselben Größenordnung besitzen, so kann leicht festgestellt werden, ob im Temperaturintervall des Reaktionsverlaufs der Widerstand der gemengten Pastille stärker abgeschwächt wird als die ihrer beiden Komponenten. Wenn die eine Komponente metallisch leitet, wie manche Oxyde und Sulfide, so versagt dieses Verfahren. Wenn die Verhältnisse günstig liegen, so können nach diesem Verfahren Flüssigkeitsmengen ermittelt werden, welche ihrer Menge nach nur 0,001 % des Gewichtes der Pastille betragen. Siehe die Versuche mit Gemengen von SiO₂ und PbCl₂.

Unterwirft man die Komponenten besonderen Reinigungsverfahren, welche sie von Beimengungen befreien, so sinkt ihr Leitvermögen in dem der Messung zugänglichen Temperaturintervall bis auf einen Wert, der sich bei Wiederholung des Reinigungsverfahrens nicht mehr ändert.

Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur der Pastillen mit Beimengungen wird von der Ver-

teilung der Flüssigkeit in den Pastillen beeinflusst. Durch wiederholtes Erhitzen und Abkühlen der Pastille werden geringe Flüssigkeitsmengen in ihr gleichmäßig verteilt.

Wenn für beide Komponenten und ihr Gemenge der Widerstand im Temperaturintervall der Reaktion noch sehr groß ist (10 000—40 000 Ohm), so darf man sagen, daß merkliche Mengen von Flüssigkeit zum Verlauf der Reaktion nicht notwendig sind.

Die Empfindlichkeit der Widerstandsbestimmung zum Nachweis kleiner Flüssigkeitsmengen.

Um die Empfindlichkeit der Kurven des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, wurden Pastillen aus gefällter Kieselsäure mit Zusätzen von 1, 0,1, 0,01 und 0,001 % PbCl_2 hergestellt. An diese Pastillen von 1 mm Dicke wurden zwei Silberelektroden in einem elektrischen Ofen durch zwei Eisenstäbe aneinandergepreßt mit dem Druck von 2 kg/qcm und ihr Widerstand in der Brückenschaltung mit einem Telefon bestimmt. Fig. 6 gibt die Resultate wieder. Widerstände, die kleiner als 40 000 Ohm sind, können mit einer solchen Vorrichtung bequem gemessen werden. Beim Schmelzpunkt des Bleichlorids, 495°, nimmt

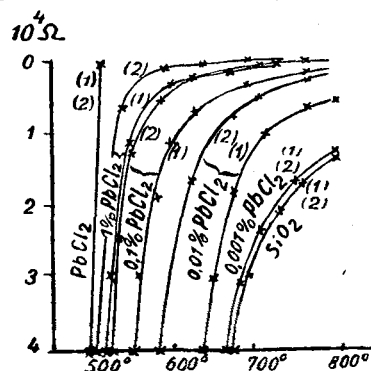


Fig. 6.

dieser Widerstand diskontinuierlich auf einen ganz geringen Wert ab. Je weniger Bleichlorid die Pastille enthält, bei desto höherer Temperatur wird der Widerstand von 40 000 Ohm erreicht, und die Kurve der Pastille mit 0,001 % PbCl_2 verläuft schon recht nahe der der Kieselsäure ohne Zusatz. Für jede Pastille wurden zwei Kurven bestimmt: Die erste Erhitzungskurve (1) und die zweite (2). Die erste verläuft durchweg bei tieferen Temperaturen als die zweite, weil die geringeren Flüssigkeitsmengen die Körner der Pastille beim zweiten Erhitzen besser benetzt haben als beim ersten Erhitzen. Ein drittes Erhitzen scheint von geringem Einfluß auf die Lage der Kurve zu sein. 0,00001 PbCl_2 ist also in der Pastille noch gerade nachweisbar.

Bestimmt man in der beschriebenen Weise die Widerstände 1 mm dicker Pastillen aus den Reaktionsgemengen und ihren Komponenten, so erhält man drei Kurvenbündel (Fig. 7).

Das erste besteht aus den Kurven der schon unter 300° besser leitenden Komponenten Kupferoxyd und Ferrooxyd, das zweite aus den Gemengen, die wasserhaltiges Bariumoxyd (2 % Wasser) enthalten. Da das Hydrat Ba(OH)_2 bei 360°²⁾ schmilzt, so wächst bei dieser Temperatur das Leitvermögen stark an. Das dritte Bündel wird aus den Kurven des WO_3 und MoO_3 mit schlechter leitenden Oxyden gebildet. Aus der Lage dieser Kurven folgt,

²⁾ Baralew, Z. anorg. u. allg. Ch. 134, 117 [1924].

daß die Gemenge von Wolframtrioxyd oder Molybdäntrioxyd mit Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Bleioxyd und Ceriumdioxid nicht größere Mengen von Beimengungen enthalten als das Wolframtrioxyd oder Molybdäntrioxyd, während das Gemenge Berylliumoxyd und Molybdäntrioxyd größere Beimengungen enthält als die Molybdänsäure.

Vergleicht man das Temperaturintervall des Reaktionsverlaufs mit dem der starken Abnahme des Widerstandes, so sieht man in folgender Tabelle, daß in den Gemengen der dritten Gruppe die Reaktionen schon bei Temperaturen fast beendet sind, bei denen ihre Widerstände den Wert von 40 000 Ohm erreichen. Es verlaufen

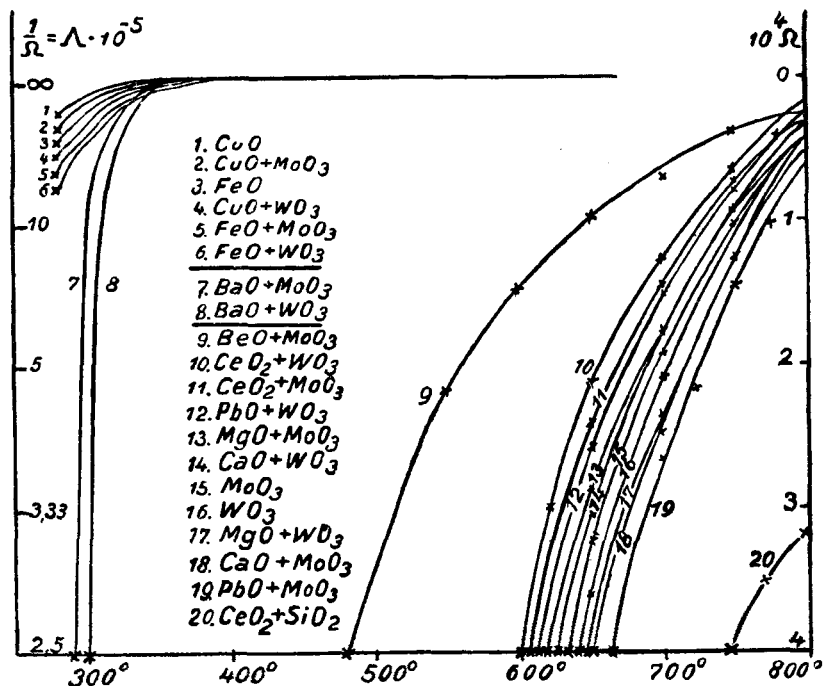


Fig. 7.

also diese Reaktionen auch bei Abwesenheit sehr geringer Flüssigkeitsmengen, deren Menge nicht mehr als 0,00001 % betragen dürfte.

	Temperaturintervall der Bildung der Verbindung in °	Temperaturintervall der starken Ab- nahme des Wider- standes in °
$\text{CuO} + \text{MoO}_3$	615—720	250—340
$\text{CuO} + \text{WO}_3$	600—800	250—350
$\text{FeO} + \text{MoO}_3$	320—580	250—370
$\text{FeO} + \text{WO}_3$	260—800	250—380
$\text{BaO} + \text{MoO}_3$	290—580	290—350
$\text{BaO} + \text{WO}_3$	300—550	300—360
$\text{BeO} + \text{MoO}_3$	400—650	480—850
$\text{CaO} + \text{WO}_3$	580—950	630—830
$\text{CeO}_2 + \text{WO}_3$	240—600	600—860
$\text{CeO}_2 + \text{MoO}_3$	200—650	605—860
$\text{PbO} + \text{WO}_3$	480—700	610—800
$\text{MgO} + \text{MoO}_3$	425—650	620—850
$\text{MgO} + \text{WO}_3$	300—600	650—840
$\text{CaO} + \text{MoO}_3$	425—680	655—830
$\text{PbO} + \text{MoO}_3$	460—700	670—820
$\text{SiO}_2 + \text{CeO}_2$	290—900	750—über 860

Die Einwirkung der Basenanhydride auf Säureanhydride.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Temperaturen des Beginns der Reaktion zwischen Säureanhydriden und basischen Oxyden. Die Temperaturen, bis zu denen die einzelnen Mischungen erhitzt wurden, sind

Erhitzt bis 10°	V ₂ O ₅			SiO ₂			TiO ₂			ZrO ₂			Sb ₂ O ₃			MoO ₃			WO ₃		
	600°			800°			800°			1000°			600°			700°			800°		
	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S
CaO	375	100 Ca ₃ (VO ₄) ₂	33	770	10,9	42	675	27 CaTiO ₃	27	950	3,0 CaZrO ₃	3,0	490	8	14	425	92 CaMoO ₄	90	580	94 CaWO ₄	92
BaO	300 Schm.	100	33				300 Schm.	50 BaTiO ₃	50	300 Schm.	47 BaZrO ₃	47				290 Schm.	94 BaMoO ₄	94	300 Schm.	95 BaWO ₄	96
MgO				750	3,2	57	725	7 MgTiO ₃	7				500	35 Mg(SbO ₃) ₂	34,5	425	30 MgMoO ₄	30	300	19 MgWO ₄	19
PbO	325	79 Pb ₃ (VO ₄) ₂	26	580	t = 650° 68 PbSiO ₃	77	470	t = 650° 60 PbTiO ₃	60	700	t = 750° 2,4 PbZrO ₃	2,3	400	t = 500° 46,3 Pb ₃ (SbO ₃) ₂	15,6	460	96 PbMoO ₄	94	480	93 PbWO ₄	95
ZnO	550			775	28	73	700	25 ZnTiO ₃	25	980	3,6 ZnZrO ₃	3,6	485	84 Zn(SbO ₃) ₂	86						
NiO	515	90 Ni ₃ (VO ₄) ₂	30										600	20 Ni(SbO ₃) ₂	20						
FeO							700	15 FeTiO ₃	15							320	24 FeMoO ₄	24	200	58 FeWO ₄	58
Fe ₂ O ₃							—	—	—							—	—	—	—	—	—
CuO	450	50 Cu ₃ (VO ₄) ₂	16,5										420	Re- duk- tion	Oxy- dation	615	98 CuMoO ₄	98	600	100 CuWO ₄	100
Al ₂ O ₃																—	—	—	—	—	—
CeO ₂	350	59 CeVO ₄	59	290	66,7 Ce ₃ (SiO ₃) ₃	98,5	700	4	4	—	—	—	300	Re- duk- tion	Oxy- dation	200			240	66 Ce ₃ (WO ₄) ₃	100
BeO																400	31 BeMoO ₄	31		5 BeWO ₄	

am Kopf jeder Spalte angegeben. In den Spalten „Ba“ und „S“ sind die umgesetzten Molprozente an basischem Oxyd und Säureanhydrid beim Erhitzen auf diese Temperatur, entsprechend dem Befund der Analyse, angegeben, und schließlich ist die Formel der Verbindung angegeben, die sich vorwiegend gebildet hat.

Am stärksten wirken die basischen Anhydride: Bleioxyd und Calciumoxyd ein. Zinkoxyd wirkt in den meisten Fällen nur wenig schwächer ein. Bariumoxyd wirkt zwar sehr stark ein, doch kann man es mit den übrigen Oxyden nicht vergleichen, da das angewandte Bariumoxyd 1–2 % Wasser enthielt, und daher das geschmolzene Hydrat auf die betreffenden Säureanhydride einwirkte. Es folgen dann MgO, CuO, NiO, CeO₂, FeO und BeO. Sie wirken ungefähr halb so stark wie die vorher angeführten Oxyde; die Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen sind auch kleiner als die der Kalk- und Bleiverbindungen. Keine Verbindungen bilden Fe₂O₃ und Al₂O₃.

Es machen sich aber auch zuweilen individuelle Eigentümlichkeiten der beiden reagierenden Komponenten geltend. So wirkt beispielsweise WO₃ bei tieferer Temperatur und bedeutend stärker auf FeO als MoO₃, und PbO wirkt auf TiO₂ und SiO₂ ebenfalls stärker und bei tieferer Temperatur als CaO.

Für die präparative Chemie folgt aus diesen Untersuchungen, daß man durchaus nicht immer zu schmelzen braucht; es genügt in vielen Fällen, die Stoffe, die miteinander reagieren sollen, zu pulvern, zu mengen und auf eine hinreichende Temperatur zu erhitzen (zur Beschleunigung des Umsatzes unter Umrühren). Man spart bei diesem Verfahren vor allem an Tiegelmateriale, da die Pulver die Tiegel sehr viel weniger angreifen als die

Schmelzen. Beispielsweise ist das Bleialuminat (PbOAl₂O₃) durch Schmelzen kaum herstellbar, da das Bleioxyd die Tiegel stark angreift und außerdem zum Teil verdampft, bevor die Mischung flüssig geworden ist. Dagegen läßt es sich durch Erhitzen der gepulverten Komponenten auf eine Temperatur unter 890° herstellen. Auch bei der Herstellung von Zement und anderen Produkten der Silicatindustrie dürfte die Erkenntnis, daß viele Reaktionen schon bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzbeginns der betreffenden Mischungen mit erheblicher Geschwindigkeit verlaufen, nicht ohne Bedeutung sein.

Ich habe versucht, Ihnen einen Überblick über einige Resultate der Untersuchungen über chemische Reaktionen im festen Zustande zu geben. Eingehendere Angaben nebst vielen Beispielen finden Sie in einigen meiner Arbeiten, in der I. A. Hedval's und in den Untersuchungen meiner Mitarbeiter F. Westerhold, B. Garre, H. Kalsing und E. Kordes in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. [A. 124.]

Thermochemische Untersuchungen an Gasreaktionen. I.

Von MAX BODENSTEIN und PAUL GÜNTHER.
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.
(Eingeg. 12. Mai 1926.)

Bildungswärme und Existenzbedingungen des Tetrachlorkohlenstoffs.

Von F. Hoffmeister.

Es wäre aus wissenschaftlichen und technischen Gründen von Interesse, die Bildungstendenz des Tetrachlorkohlenstoffs aus den Elementen und seine Zerfallstendenz bei verschiedenen Temperaturen und Drucken