

## Neuere Forschungen über die Reaktionen im festen Zustand\*).

Von Priv.-Doz. Dr. WILHELM JANDER, Würzburg.

(Eingeg. 14. Dezember 1927.)

Bis vor nicht allzu langer Zeit bestand das Vorurteil, daß Reaktionen im festen Zustande gar nicht oder nur äußerst langsam verlaufen. In den letzten Jahren sind aber eine größere Anzahl von Untersuchungen bekanntgegeben worden, die eindeutig feststellten, daß es eine sehr große Anzahl von Reaktionen gibt, die im festen Zustande mit zum Teil recht erheblichen Geschwindigkeiten verlaufen. Besonders Metalle und schwerschmelzende Oxyde und Sulfide reagieren miteinander bei hinreichender Temperaturerhöhung, während die leichtschmelzenden Kohlenstoffverbindungen diese Eigenschaft im festen Zustande in nur sehr geringem Maße oder gar nicht besitzen.

Die Untersuchung der Reaktionen im festen Zustande sind sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Standpunkt von sehr großer Wichtigkeit, vom theoretischen, weil wir sehr viel über den Aufbau der Kristallgitter, über die Kräfte, die im Kristall herrschen, über die Möglichkeit der inneren Diffusion und dergleichen erfahren können, und vom praktischen, weil man bei der Herstellung mancher Stoffe nicht, wie im allgemeinen üblich, zu schmelzen braucht und damit große Ersparnisse am Tiegelmateriale erreicht. Außerdem gehen bei der Herstellung von Zement und aller keramischer Produkte die betreffenden Mischungen schon weit unterhalb des Schmelzpunktes Reaktionen ein, deren Erkenntnis und Erklärung sich aus dem Studium der Reaktionen im festen Zustande ableiten lassen.

Im Nachfolgenden soll nun eine kritische Übersicht über die Forschungsergebnisse gegeben werden. Dabei ist weniger Wert auf ein vollständiges Literaturverzeichnis als vielmehr auf das bis jetzt tatsächlich Erreichte gelegt. Eine solche Zusammenstellung ist, trotzdem die Erforschung dieses Gebietes erst seit kurzem energisch in Angriff genommen wurde, gestattet, da durch die Arbeiten von G. Tammann, I. A. Hedvall, K. Fischbeck und W. Jander die Vorgänge bei den Reaktionen im festen Zustand in ihrer einfachsten Form weitgehend geklärt wurden.

1. Die Rolle von Flüssigkeiten (Wasser oder eutektische Schmelzen) oder Dämpfen bei den Reaktionen im festen Zustand.

Erhitzt man Gemische von sauren und basischen festen Oxyden ( $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$  usw. mit  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  usw.) oder Carbonate, Sulfate und Phosphate mit Oxyden solcher Metalle, die eine größere Bildungswärme des entsprechenden Salzes aus Oxyd und Säureanhydrit besitzen, oder Sulfide mit Oxyden, so können die Gemische weit unterhalb des Schmelzpunktes der Komponenten miteinander reagieren [G. Tammann<sup>1, 2)</sup>, I. A. Hedvall<sup>3, 4, 5)</sup>]. Es erhebt sich dabei sofort die Frage, ob diese Reaktionen im festen Zustande vor sich gehen, oder ob nicht vielmehr Spuren von Flüssigkeiten, Wasser oder polyeutektische Schmelzen, auftreten, die den Beginn der Umsetzung einleiten, und in denen dann diese weitergeht. Während sowohl Tammann als auch Hedvall der Ansicht sind, daß Flüssigkeiten oder Gase nicht notwendig sind,

vertritt D. Balarew<sup>14, 15, 16, 17, 18, 19, 20)</sup> die gegenteilige Ansicht. Er meint, daß die Stoffe entweder in einer Schmelze oder über den Gasraum miteinander reagieren, und daß eine Reaktion im festen Zustande ausgeschlossen ist. Dabei stützt er sich auf folgende Befunde: 1. Einige Oxyde, wie z. B. gewöhnliches  $\text{BaO}$ , enthalten stets Wasser in Gestalt der Hydroxyde, die bei viel tieferen Temperaturen schmelzen, und in deren Schmelze die Reaktion vor sich geht. 2. Einige Gemische, wie z. B.  $\text{CaO} + \text{MoO}_3$ , werden durch die auftretende Reaktionswärme so stark erhitzt, daß der Schmelzpunkt der einen Komponente überschritten wird. 3. Einige Systeme, wie z. B. Oxyde + Sulfate, besitzen in dem Gebiet, in dem merkliche Reaktion eintritt, auch einen nicht mehr zu vernachlässigenden Dampfdruck. Balarew glaubt deshalb, daß alle solche Gemische in der Weise miteinander reagieren, daß das Sulfat sich zersetzt und das gasförmige Schwefeltrioxyd sich mit dem anderen Oxyd verbindet. Alle diese Befunde verallgemeinert er zu dem obengenannten Schluß.

Demgegenüber konnte aber festgestellt werden: daß die Anwesenheit von Flüssigkeit oder Gas zum Eintritt einer Reaktion nicht notwendig ist. So fand Hedvall<sup>6, 10)</sup>, daß Bariumoxyd auch reagiert, wenn es vollkommen wasserfrei ist und bis zum Eintritt der Reaktion wasserfrei gehalten wird. Außerdem stellte er fest, daß wasserhaltiges Bariumoxyd anders reagiert als wasserfreies. So bildet sich bei dem System  $\text{BaO} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in Abwesenheit von Wasser  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , während in einem feuchten Gemisch hauptsächlich  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auftritt. Damit konnte die Behauptung 1 von Balarew zurückgewiesen werden. Die zweite Behauptung fällt in sich zusammen, wenn man bedenkt, daß selbst die Gemische, die sich durch die Reaktionswärme über den Schmelzpunkt der einen Komponente erwärmen, erst einmal im festen Zustande reagieren müssen, damit sie sich überhaupt erwärmen können [Tammann<sup>4)</sup>]. Schließlich ist zu der dritten Behauptung zu sagen, daß es nicht nur auf den Zersetzungsdruck des Systems allein ankommt, sondern auch in sehr erheblichem Maße auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Diese ist nun besonders bei den Sulfaten in den Gebieten, wo der Druck nicht sehr groß ist, recht gering. Tammann<sup>4)</sup> konnte nachweisen, daß selbst in dem System  $\text{PbO} + \text{CuSO}_4$ , in dem das Kupfersulfat bei der angewandten Reaktionstemperatur von  $495^\circ$  einen Zersetzungsdruck von 37 mm hat, der größere Teil des Umsatzes nicht über die Gasphase gehen kann. Sonst müßte die Umsetzungsgeschwindigkeit sehr stark von dem über dem Pulvergemisch herrschenden Luftdruck abhängen. Je größer dieser ist, desto langsamer muß die Reaktion verlaufen, und zwar muß sie proportional dem wachsenden Luftdruck abnehmen. Dies ist aber nicht der Fall. Während der Luftdruck um das vierfache bei dem Versuch von Tammann anstieg, nahm der Umsatz bei sonst gleichen Bedingungen nur ganz wenig ab. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß auch hier die Reaktion nur in untergeordnetem Maße über die Gasphase verläuft.

\*) Literaturverzeichnis am Schluß des Artikels.

Selbstverständlich ist damit nicht gesagt, daß alle Reaktionen, die beim Erhitzen von pulverförmigen Gemengen unterhalb des Schmelzpunktes der reinen Komponenten beginnen, auch wirkliche Reaktionen im festen Zustande sind. Auch daß bei Gegenwart von Flüssigkeit oder Gasen die Reaktion schneller verläuft, soll damit nicht bestritten werden. Es handelt sich ja hier nur um die Frage, ob Reaktion im festen Zustand möglich ist. Und das konnte bejaht werden.

Wenn weder Flüssigkeit noch Gas zu einer Reaktion notwendig ist, müssen wir versuchen, diese auf Erscheinungen zurückzuführen, die in einem Kristall auftreten können. Darüber wird der Abschnitt 3 näheres bringen.

## 2. Die untersuchten Systeme.

In sehr kurzer Zeit ist eine sehr große Anzahl von Reaktionen bekannt geworden, die im pulverförmigen Gemenge zweier Kristallarten vor sich gehen. Sie können hier deshalb nur auszugsweise wiedergegeben werden. Die dabei angewandte Untersuchungsmethode ist in den allermeisten Fällen die der Aufnahme einer Erhitzungskurve, über deren Technik Hedvall genaue Vorschrift gibt<sup>7)</sup>. [Siehe auch Tammann<sup>1)</sup>]. Da alle Systeme, in denen nur Kristalle an der Reaktion teilhaben, unter Wärmeentwicklung vor sich gehen müssen [Tammann<sup>1)</sup>], muß beim stetigen Anheizen eines Pulvergemisches bei der Temperatur ein steilerer Anstieg stattfinden, bei dem die Reaktion zwischen den einzelnen Komponenten ein merklicher wird. Ist die Reaktionswärme gering oder die Reaktionsgeschwindigkeit klein, dann ist auf der Erhitzungskurve nichts zu sehen. Dann muß die Reaktion durch aufeinanderfolgendes Erhitzen des Gemenges auf bestimmte Temperaturen und analytische Bestimmung des Umsatzes im Erhitzungsprodukt verfolgt werden. Bei Reaktionen, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind, z. B. Ersatz von Kohlendioxyd durch ein festes saures Oxyd, Siliciumdioxyd, kann man sich durch die Beobachtung der Gasentwicklung helfen. [Balarew<sup>17)</sup>, Jander<sup>21)</sup>].

Um den durch die Reaktion hervorgerufenen Temperaturanstieg besser zu erkennen, hat Guillissen die einfache Aufnahme der Erhitzungskurve durch die in der Legierungskunde oft angewandte Methode ersetzt, indem gleichzeitig Reaktionsgemisch und eine Testsubstanz erhitzt und die Temperaturdifferenz beider durch ein Doppelgalvanometer von Le Chatelier-Saladin gemessen wird<sup>22)</sup>.

Die untersuchten Systeme lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1. Verbindungsbildung. Durch Erhitzen eines sauren und eines basischen Oxydes bilden sich unter Wärmeentwicklung, zum Teil mit sehr starker Geschwindigkeit die Verbindungen. An sauren Oxyden wurden verwandt  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{UO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , an basischen Oxyden  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SnO}$  und andere. [Tammann<sup>1, 2)</sup>, Guillissen<sup>24, 25)</sup>]. Die Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  aus den Elementen hat Fischbeck<sup>26)</sup> untersucht.

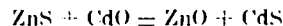
2. Säureplatzwechsel. Beim Erhitzen eines Salzes einer Sauerstoffsäure mit einem basischen Oxyd springt das Säureanhydrid zu letzterem über. Untersucht wurden Carbonate von Sr, Ca, Mg, gemischt mit Oxyden von Ba, Sr, Ca, [Hedvall<sup>5)</sup>]; Sulfate von Sr, Ca, Mg, Zn, Co, Ag, Pb, Cu, gemischt mit Oxyden von Ba, Sr, Ca, Pb, Mg [Hedvall<sup>6)</sup>, Tammann<sup>1)</sup>]; Phosphate von Sr, Ca, Pb, Co, Cr, Ag, gemischt mit Oxyden von Ba, Ca, Sr, Mg [Hedvall<sup>7)</sup>];  $\text{AgNO}_3$ , gemischt mit Oxyden von Ba, Sr, Ca, Pb [Hedvall<sup>8)</sup>, Tammann<sup>1)</sup>].

3. Ersatz der Kohlensäure in einem Carbonat durch ein festes, saures Oxyd. Erhitzt man Carbonate mit festen Säureanhydriden, so wird von einer bestimmten Temperatur an die Kohlensäure ausgetrieben. Untersucht wurden die Carbonate von Ca, Sr, Ba im Gemisch mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  [Tammann<sup>1)</sup>, Jander<sup>21, 22)</sup>, Krause und Weyl<sup>31)</sup>].

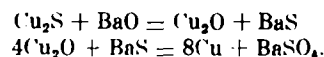
4. Ersatz eines Metalls in einem Salz, Oxyd oder Sulfid durch ein unedleres. Es wurden untersucht die Umsetzungen von Mg mit Oxyden des Zn, Fe, Cd, Cu und mit  $\text{ZnS}$ ; die von Al mit den Oxyden von Zn, Cd, Cu, Ni; von Zn mit  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{AgJ}$ ; von Fe mit  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ; von Pb mit  $\text{CuO}$ ; von Sn mit  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$ ; von Ni mit  $\text{CuO}$  [Tammann<sup>1)</sup>, Garre<sup>30)</sup>].

5. Doppelte Umsetzung. Natrium- oder Kaliumcarbonat reagieren langsam mit  $\text{BaSO}_4$  oder  $\text{PbSO}_4$  weit unterhalb des Schmelzpunktes. Dasselbe wurde bei Silbersulfat mit NaJ, NaBr, NaCl, bei  $\text{BaCO}_3$  mit  $\text{CaSO}_4$ , bei NaCl mit  $\text{PbSO}_4$  gefunden [Tammann<sup>1)</sup>].

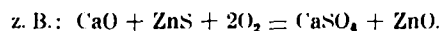
6. Doppelte Umsetzung zwischen Oxyden und Sulfiden, Carbiden, Phosphiden oder Siliciden. Während Schwermetalloxyden durch einfachen Platzwechsel im festen Zustande miteinander reagieren können, nach dem Schema



[Tammann<sup>1)</sup>], sind die Reaktionen zwischen Erdalkalioxyden und Schwermetallsulfiden komplizierter. Bei Ausschluß von Luft und bei Abwesenheit von Kohle kann Cuprosulfid und Bleisulfid durch Zusatz von Bariumoxyd durch einfachen Erhitzen zum Metall reduziert werden. Die Reaktionen gehen nach dem Schema vor sich:



[Biltz<sup>32)</sup>]. Die anderen möglichen Systeme von Erdalkalioxyden mit Schwermetallsulfiden reagieren aber bei Luftausschluß nicht miteinander. Dagegen konnte Hedvall nachweisen, daß bei Gegenwart von Sauerstoff auch bei diesen eine heftige Reaktion eintritt<sup>9, 12, 13)</sup>. Untersucht wurden die Oxyde von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium im Gemisch mit  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Hier geht folgende Reaktion vor sich:



Sowohl die direkte Oxydation des Schwermetallsulfides, als auch die Reaktion über den Gasraum spielen eine untergeordnete Rolle. Ähnlich wie die Sulfide reagieren auch Phosphide ( $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ), Carbide ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) und Silicide ( $\text{FeSi}_2$ ).

## 3. Die atomistische Deutung der Reaktionen im festen Zustand.

Da die genannten Systeme zum größten Teil ohne Anwesenheit von Wasser oder eutektischer Schmelze reagieren können, müssen Tatsachen herangezogen werden, die uns eine nähere Erklärung über die Art der Reaktion geben. Sowohl Hedvall als auch Tammann fanden nun, daß sehr oft Gemische, in denen eine Komponente dieselbe bleibt, bei fast derselben Temperatur anfangen merklich zu reagieren. Andererseits konnte Tammann nachweisen, daß dieser Reaktionsbeginn auch fast stets bei der Temperatur liegt, bei der diese Komponente beginnt zu rekristallisieren. Daraus können wir folgenden Schluß ziehen: Wir müssen uns vorstellen, daß die Moleküle und Atome im Kristall nicht fest an bestimmten Gitterpunkten sitzen, sondern daß sie um diese Schwingungen ausführen können, deren Größe von der Temperatur abhängt.

Wenn die Amplitude einer solchen Schwingung so groß wird, daß das Atom oder Molekül in den Machtbereich eines anderen Gitterpunktes kommt, wird es dadurch befähigt sein, seinen Platz mit dem Molekül oder Atom, das um diesen Gitterpunkt schwingt, zu wechseln. Da die Größe der Schwingung eine Funktion der Temperatur ist, und damit auch die Schnelligkeit des Platzwechsels, so müssen wir erwarten, daß von einem mehr oder weniger eng begrenzten Temperaturintervall an der innere Platzwechsel in einem Kristall merklich wird. Äußerlich können wir die innere Diffusion an der Rekristallisation (bei den Metallen eine wohlbekannte Erscheinung) feststellen. Die Rekristallisation macht sich sowohl in einem kompakten Stück bemerkbar, als auch innerhalb eines Pulvergemisches. Das Pulver backt zusammen. Aber nicht nur zwischen Körnern ein und derselben Substanz kann Überspringen der Moleküle stattfinden, sondern auch zwischen Körnern verschiedener Art, wenn dabei chemische Reaktion eintritt. Aus dieser Vorstellung folgt ohne weiteres der Befund Tammanns.

Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann müssen auch physikalische Veränderungen in Pulvern sowohl einer einzigen als auch verschiedener Art eintreten. Ein Pulver muß stark an Festigkeit zunehmen und an Volumen abnehmen. Durch eine eingehende Untersuchung von Hedvall<sup>14)</sup> konnten diese Dinge bestätigt werden. Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Pulvergemische bei hohen Temperaturen beginnen, ihr Volumen zu verkleinern, zu schwinden, und sich dabei verfestigen. Dies beruht nicht allein darauf, daß ein Teil des Pulvers schmilzt und damit natürlich eine innigere Berührung der einzelnen Körner hervorruft. Diese Erscheinungen treten zum Teil schon in einem Gebiet auf, in dem ein Schmelzen noch nicht stattgefunden haben kann. Hedvall fand, daß Eisenoxypulver, bis zu 1200° erhitzt, eine Festigkeitszunahme bis zu dem 100fachen Betrag erreichen. Die Festigkeit nimmt um so mehr zu, zu je höheren Temperaturen man geht. Erhitzt man Pulver, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen gleiche Zeiten auf verschiedene Temperaturen, so nimmt die Festigkeit zuerst langsam zu. In einem engen Temperaturgebiet steigt sie dann rasch zu großen Werten (s. Abb. 1). Wie wir später sehen werden, müssen wir

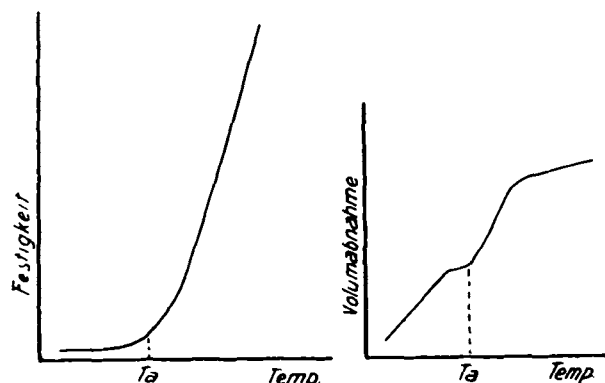


Abb. 1 u. 2.

aus theoretischen Gründen einen ganz ähnlichen Verlauf auch bei dem Anwachsen des inneren Platzwechsels erwarten. Daraus müssen wir den Schluß ziehen, daß auch die Festigkeitszunahme ihren inneren Grund in dem Springen der Moleküle und Atome von einem Gitterpunkt in einen anderen hat, daß an den Korngrenzen ein solches Springen nicht gehemmt wird und daß durch das Überspringen der Korngrenzen die Körner fest zusammenbacken müssen.

Die Schwindung hat einen etwas anderen Verlauf. Schon unter der Temperatur, bei der die Festigkeitszunahme eine merkliche ist, ist die Schwindung ziemlich stark fortgeschritten, verlangsamt dann sich, um bei der Temperatur der starken Festigkeitszunahme noch einmal anzuwachsen (Abb. 2). Hedvall nimmt an, daß der erste Anstieg der Schwindung durch die Schrumpfung der Körner stattfindet, der zweite durch die Rekristallisation. Während aber die Rekristallisation physikalisch eindeutig ist, gibt Hedvall für die Schrumpfung keine Erklärung. Im Grunde müssen beide, Schrumpfung und Rekristallisation, auf der gleichen Ursache beruhen, dem inneren Platzwechsel. Folgender Gedankengang könnte den merkwürdigen Verlauf der Volumenverkleinerung bei Anwachsen der Temperatur am besten erklären: Das Pulver, das entweder durch chemischen Umsatz oder durch mechanische Zerkleinerung hergestellt ist, besteht aus regellos nebeneinanderliegenden feinen Kristalliten, die sich nicht im Gleichgewicht miteinander befinden. Sobald es ihnen möglich ist, werden diese versuchen, das Ungleichgewicht aufzuheben. Das wird, wenn die Möglichkeit des inneren Platzwechsels gegeben ist, natürlich in einem Korn, wo die Atome eng zusammenlagern, zuerst möglich sein. Dadurch werden kleine Kanälchen innerhalb des Kornes verschwinden und die Oberfläche wird sich möglichst verkleinern. Das Pulver schrumpft. Erst bei höherer Temperatur wird auch die Möglichkeit gegeben, daß Sprünge von einem Korn zum anderen stattfinden können. Damit muß natürlich eine weitere Volumenverkleinerung eintreten. Zu gleicher Zeit muß aber auch die Festigkeit anwachsen.

Genau so wie Pulver einer einzigen Substanz verhalten sich auch Gemische, die eine chemische Reaktion eingehen können. Hier sind die Festigkeitszunahmen im allgemeinen noch stärker. Das ist auch leicht einzusehen, da durch die auftretende Reaktionswärme eine Erhöhung des inneren Platzwechsels eintritt. So fand Garre<sup>20)</sup>, daß z. B. die Festigkeit von Eisenpulver, gepreßt mit 3000 kg, beim Erhitzen auf 700° um 94% zunahm, die von Kupferoxyd, ebenso behandelt um 197%, die einer Mischung beider dagegen um 597%.

#### 4. Die Reaktionskinetik.

Die Vorgänge, die bei den Reaktionen im festen Zustande vorhanden sind, können am besten näher aufgeklärt und vertieft werden, wenn man sich dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeit zuwendet, den Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur und der Korngröße bestimmt. Hier liegen Untersuchungen von Tammann<sup>1)</sup>, Fischbeck<sup>27, 28)</sup> und Jander<sup>21, 22)</sup> vor. Wir wollen zunächst, den Gedankengängen Janders folgend, die Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit betrachten.

Es mögen A und B im festen Zustande die Verbindung C bilden können. Betrachten wir nun zwei Schichten von A und B, die aufeinandergedreht sind. Dann muß bei einer Temperatur, bei der innerer Platzwechsel stattfinden kann, an der Trennungsschicht eine geringe Menge C gebildet werden. Soll jetzt weitere Reaktion stattfinden, muß A und B oder eine von beiden durch C hindurchdiffundieren. Die Reaktion setzt sich also hier zusammen aus der Diffusion und der eigentlichen Verbindungsbildung. Der langsamste Vorgang von beiden ist maßgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit, und das ist in den allermeisten Fällen die Diffusion, wenn man nicht die Versuchsanordnung so wählt, daß die Diffusion ausgeschaltet wird. Letzteres ist übrigens in einer Arbeit von Semenov und Schalnikow<sup>23)</sup> versucht worden, die nach der Dampfstrahlmethode Cad-

mium und Schwefel in äußerst fein verteiltem Zustand auf ein mit flüssiger Luft gekühltes Rohr destillierten und fanden, daß bei langsamer Erwärmung unter Explosionserscheinungen Bildung von Cadmiumsulfid stattfindet. Daraus geht hervor, daß die Reaktion selbst bei nicht zu tiefen Temperaturen sehr schnell verläuft.

In der Verbindung C wird sich nun ein Konzentrationsgefälle der beiden Komponenten A und B von der gesättigten Lösung von A an der Berührungsstelle von A und C, und von B an der Berührungsstelle von B und C bis zum Wert Null einstellen. Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß nur eine Komponente diffundieren kann, dann können wir die allgemeinen Diffusionsgesetze auf ein solches System anwenden. Die Berechnung ergibt folgende Gleichung:

$$\frac{dy}{dz} = D \cdot \frac{c_0}{y},$$

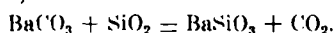
wobei D der Diffusionskoeffizient, y die Schichtdicke der Verbindung C,  $c_0$  die Konzentration der diffundierenden Komponente in C an der Berührungsstelle dieser mit C und  $dy/dz$  der Schichtdickenzuwachs der Verbindung in der Zeiteinheit. Die Integration der Gleichung ergibt

$$y^2 = 2 \cdot D \cdot c_0 \cdot z, \text{ oder } y = \sqrt{2D \cdot c_0 \cdot z}$$

d. h. der Schichtdickenzuwachs der Verbindung bei den Reaktionen im festen Zustand muß proportional mit der Wurzel der Zeit verlaufen, wenn der Vorgang isotherm sich verhält.

Ein entsprechendes Gesetz hat schon T a m m a n n bei seinen Untersuchungen über das Anlaufen von Metallen in halogenhaltiger Luft aufgefunden und bestätigt<sup>24)</sup>. Hier haben wir auch dieselben Verhältnisse. Es diffundiert das Halogengas durch eine feste Schicht, dem Haloid, und wird nach der Diffusion am Metall sofort unter Bildung der Verbindung verbraucht.

Das parabolische Gesetz direkt zu prüfen, ist sehr schwer, da wir Reaktionen auswählen müssen, die in sich isotherm geführt werden können. Da aber alle Reaktionen, die nur zwischen Kristallarten vonstatten gehen, exotherm verlaufen, und die Salze eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit haben, erhitzt sich das System von sich aus, wodurch die Temperatur nicht mehr konstant gehalten werden kann. Es müssen demnach solche Systeme ausgewählt werden, die endotherm vor sich gehen. Das sind bei den Reaktionen im festen Zustande aber nur solche, die mit einer Gasentwicklung verbunden sind, z. B.



Bei diesen sind nun die Reaktionsgeschwindigkeiten so gering, daß eine Messung der Verdickungsgeschwindigkeit nicht möglich ist. Aus diesen Gründen wurde nicht diese, sondern der prozentuale Umsatz in einem pulverförmigen Gemenge bestimmt, wobei die eine Komponente im großen Überschuß vorhanden war. Der Zusammenhang zwischen der Dicke der Verbindungsschicht und dem prozentualen Umsatz ist sehr einfach. Bezeichnen wir mit r den mittleren Radius der Körner der Kristallart, die in geringerer Menge auftritt, und mit x den Umsatz in Prozenten, so besteht zwischen diesen Größen und der Schichtdicke y die Beziehung

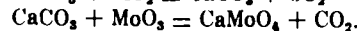
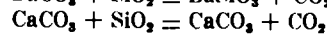
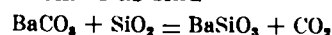
$$y = r \left( 1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right).$$

In die Gleichung (1) eingesetzt ergibt sich

$$\left( 1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2 = \frac{2D \cdot c_0}{r^2} \cdot z = k \cdot z \quad (1).$$

Das Gesetz konnte von J a n d e r<sup>21)</sup> in vollem Umfange bestätigt werden an solchen Systemen, die in sich

isotherm verlaufen. Das sind



In Abb. 3 sind einige Bestimmungen des Systems  $\text{BaCO}_3 - \text{SiO}_2$  aufgenommen, und zwar ist der Ausdruck

$$\left( 1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2$$

in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Es war dabei von einem Pulvergemisch ausgegangen, das einen zehn-

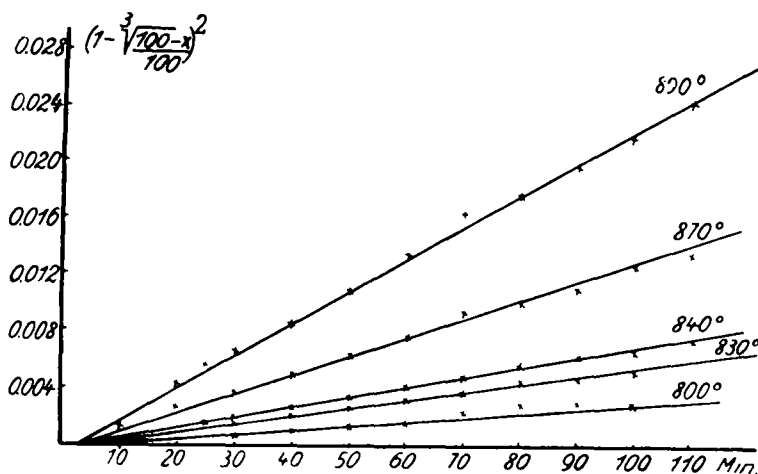


Abb. 3.

fach molaren Überschuß an  $\text{SiO}_2$  enthält. Wie man aus den Kurven sieht, kann man durch die gefundenen Werte eine gerade Linie zwanglos legen, wie die Theorie verlangt.

Auch die Abhängigkeit von der Korngröße konnte in der verlangten Weise bestätigt werden. In nachstehender Tabelle sind von dem System  $\text{BaCO}_3 - \text{SiO}_2$  die Werte von  $D \cdot c_0$  bei verschiedenem Radius r der Körner und der Temperatur 860° aufgetragen. Sie fallen innerhalb der Fehlergrenzen zusammen.

r in mm . . .	0,153	0,086	0,053	0,036
$D \cdot c_0 \cdot 10^8$ . . .	0,66	0,60	0,60	0,63

Fischbeck<sup>28)</sup> konnte ebenfalls an der Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  aus pulverförmigem Ag und S bei tiefen Temperaturen (zwischen 22° und 55°) das parabolische Gesetz bestätigen.

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur theoretisch zu erhalten, können wir nach J a n d e r<sup>21)</sup> folgendermaßen vorgehen: Damit Moleküle oder Atome Diffusion ausführen können, muß die Größe der Schwingungen um ihre Gitterpunkte einen bestimmten Mindestwert besitzen. Alle Atome oder Moleküle, die diesen Wert haben, sind befähigt, Platzwechsel und damit Diffusion auszuführen. Der Bruchteil aller Moleküle, bei denen die Schwingung um den Gitterpunkt gleich oder größer als der „kritischen“ ist, ist nach den Gesetzen der Maxwell'schen Verteilung gegeben durch die Beziehung

$$\frac{N_x}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

wo E die Energie eines Moleküls ist, das gerade die kritische Schwingungsgröße besitzt. Da der Diffusionskoeffizient D proportional dem Bruchteil aller Moleküle, die Platzwechsel ausüben können, ist, muß auch

$$D = C \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

werden.

Gehen wir jetzt zu unseren Reaktionen im festen Zustande über. Hier setzt sich die Konstante der

Gleichung (1) zusammen aus  $D$  und  $c_0$  (Anfangskonzentration). Wenn  $c_0$  sich nicht oder ungefähr gradlinig verändert, muß auch in erster Annäherung

$$k = C \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

sein. Wir haben damit eine weitere Gesetzmäßigkeit gewonnen, die der Prüfung zugänglich ist, und aus der wir erfahren können, ob die allgemeinen Vorstellungen, die wir uns über die Reaktionen im festen Zustande gemacht haben, richtig sind.

Sowohl die Arbeiten von Jander als auch die von Fischbeck haben dieses Gesetz bestätigt. Als Beispiel möge hier das System  $\text{CaCO}_3 - \text{MoO}_3$  aus der Untersuchung von Jander angeführt werden. Wie aus der Gleichung zu ersehen ist, muß man eine gerade Linie erhalten, wenn man den Logarithmus der Reaktions-

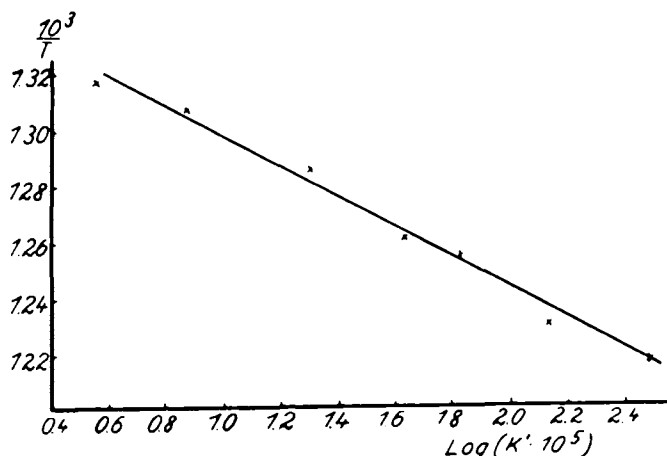


Abb. 4.

geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von  $1/T$  setzt. Die Abb. 4 zeigt die Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis.

Außerordentlich wichtig ist, zu versuchen, die Größe  $E$ , die Energie eines Moleküls, das seinen Platz wechseln kann, zu bestimmen. Das ist nur möglich, wenn man den Diffusionskoeffizienten selbst bestimmen kann, und nicht, wie hier, das Produkt  $D \cdot c_0$ . Bis jetzt ist die Konzentration  $c_0$ , die wohl mit der Sättigungskonzentration der Komponenten in dem Reaktionsprodukt identisch ist, in den seltensten Fällen anzugeben. Fischbeck hat diesen Versuch bei der Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  aus  $\text{Ag}$  und  $\text{S}$  unternommen<sup>26)</sup>. Er setzt die Konzentration  $c_0$  proportional dem Dampfdruck des Schwefels, da mit größter Wahrscheinlichkeit nur der Schwefel durch das Reaktionsprodukt diffundiert. Da der Dampfdruck,  $P$ , des Schwefels bei den Temperaturen von 22–55° bekannt ist, kann man aus der Abhängigkeit von  $D \cdot c_0$  und  $P$  mit der Temperatur die Größe  $E$ , von Fischbeck mit Auflockerungswärme bezeichnet, berechnen. Er fand sie für das Silbersulfid zu 6600 cal., d. h. der Schwefel muß eine Energie von 6600 cal. besitzen, um im Silbersulfid Platzwechsel auszuführen.

Erwähnt muß noch werden, daß man die Auflockerungswärme nicht nur aus der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen, sondern auch bei Systemen, die mit Wärmeentwicklung verbunden sind und die bei der Reaktion sich erhitzen, errechnen kann, wenn man dafür sorgt, daß die entwickelte Wärmemenge vollständig im System bleibt, den Prozeß also adiabatisch führt (Fischbeck<sup>27)</sup>).

Die Auflockerungswärme muß im übrigen eng zusammenhängen mit dem absoluten Schmelzpunkt. Denn hier müssen die Schwingungen der Atome oder Moleküle so groß werden, daß das Gitter zusammenbricht. Daraus

dürfen wir mit ziemlicher Sicherheit den Schluß ziehen, daß bei Einstoffsystemen der merkliche Beginn der inneren Diffusion, die ja in Beziehung steht mit der Auflockerungswärme, bei ähnlichen Stoffen ein Bruchteil der absoluten Schmelztemperatur ist. Das konnte von Tammann<sup>28)</sup> bestätigt werden, der fand, daß bei Metallen im allgemeinen der Beginn des merklichen Platzwechsels 0,33, bei Salzen 0,58 und bei den Kohlenstoffverbindungen 0,90 des absoluten Schmelzpunktes ist. Bei den Reaktionen im festen Zustande müssen wir andererseits finden, daß der Reaktionsbeginn in grober Annäherung sich wie die Auflockerungswärmen der Diffusionsschichten verhalten. Bei verschiedenen Reaktionen, bei denen die Diffusion durch den gleichen Stoff hindurch erfolgt, findet man in der Tat häufig sehr nahe gleiche Temperaturen des merklichen Reaktionsbeginns (siehe Seite 4).

Bis jetzt waren nur solche Systeme betrachtet worden, die entweder in sich isotherm oder adiabatisch verlaufen können. Die größte Zahl der Reaktionen im festen Zustande verläuft aber zwischen den beiden Idealfällen. Das Pulvergemisch erhitzt sich durch die Reaktionswärme auf eine Temperatur, die merklich höher ist als die Umgebung. Diese Temperaturerhöhung wird außer von der Reaktionswärme von der Wärmeleitfähigkeit des Systems abhängen. Da nun mit fortschreitendem Umsatz die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, muß sich die Temperatur des Gemisches allmählich der Außentemperatur nähern. Wenn der Umsatz in der Zeiteinheit sehr klein geworden ist, werden wir dann auch die isothermen Gesetzmäßigkeiten wiederfinden. Das ist bei der „Endreaktion“ der Fall. Man kann also auch bei den Reaktionen, die nicht isotherm zu führen sind, durch Bestimmung der Endreaktion das Diffusionsvermögen bei einer gewünschten Temperatur finden. Das ist von Jander<sup>22)</sup> durchgeführt worden an den Systemen  $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3 = \text{BaWO}_4 + \text{CO}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{PbO} = 2\text{Ag} + \text{PbSO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . Andererseits konnte aus der bekannten Abhängigkeit des isothermen Umsatzes von der Zeit und der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes eine Formel aufgestellt werden, die den gefundenen Daten innerhalb der Fehlergrenzen gerecht wird. Die Gleichung lautet:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right) - \frac{2,3}{c'} \left[ \log z + \log b' - \log \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2 \right]$$

Dabei bedeuten  $x$  der prozentuale Umsatz,  $z$  die Zeit,  $c'$  und  $b'$  zwei Konstanten. Über die Temperaturabhängigkeit von  $c$  können keine Aussagen gemacht werden, da es sich aus mehreren temperaturabhängigen Konstanten zusammensetzt [Näheres siehe Jander<sup>22)</sup>]. Dagegen kann man von  $b'$  sagen, daß es in derselben Weise mit der Temperatur wächst, wie das Diffusionsvermögen bei der isothermen Reaktion. Das konnte auch gefunden werden.

Bei der ganzen Besprechung war stets die Rede davon, daß sich in der Reaktionsschicht ein Konzentrationsgefälle der einen oder anderen reagierenden Komponente einstellt. Das hat zur Voraussetzung, daß sich diese überhaupt in dem Reaktionsprodukt im festen Zustande löst, also bis zu einem gewissen Grade Mischkristalle bildet. Da die Komponenten einen anderen chemischen Bau haben als das Reaktionsprodukt, so ist Mischkristallbildung von vornherein nicht zu erwarten. Es sind aber folgende Tatsachen bekannt: Von Sulfiden Oxyden und Halogeniden ist bekannt, daß sich in mehr oder weniger starkem Maße das Nichtmetall löst. Wir können also bei den Verbindungsbildungen aus einem Metall und Sauerstoff, Schwefel oder Halogenid ohne

weiteres ein gewisses Konzentrationsgefälle in der Reaktionsschicht annehmen. (Die Reaktion mit Sauerstoff und Halogen ist zwar keine Reaktion, bei der nur feste Stoffe sich beteiligen, da aber das Reaktionsprodukt fest ist, sind hier die Gesetze dieselben.) Bei der Verbindungsbildung aus saurem und basischen Oxyd fand J a n d e r außerdem, daß das saure Oxyd in der Verbindung etwas löslich ist<sup>21)</sup>. Wenn man nämlich mit einem großen Überschuß des sauren Oxydes ein Erdalkalicarbonat behandelt (z. B.  $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$ ), und nach dem Erhitzen analysiert, findet man stets, daß das Verhältnis von Base zu Säure in der Verbindung kleiner als 1 : 1 ist, d. h. in der Verbindung ist mehr Säure vorhanden, als der Formel entspricht. Wir können also auch hier von einer gewissen Löslichkeit des sauren Oxydes in der Verbindung sprechen.

Die zum Teil sehr erheblichen Reaktionsgeschwindigkeiten im festen Zustande scheinen uns auch zu dem Schluß zu zwingen, daß der innere Platzwechsel, ebenso die Diffusion recht groß ist. Überschlagsrechnungen zeigen aber, daß das Diffusionsvermögen nicht größer sein kann, wie es bei der Diffusion innerhalb von Mischkristallen ist<sup>22)</sup>. Wie nun diese Diffusion vor sich geht, ob die Moleküle bei der Wanderung durch die Reaktionsschicht sich hauptsächlich des Inneren der Kriställchen oder mehr der Kristalloberfläche bedienen, darüber können wir noch keine Auskunft geben. Das muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die Frage wird sich vielleicht lösen lassen, wenn man den Einfluß von Wasserdampf oder anderen Gasen auf die Reaktionen im festen Zustande näher untersucht.

### 5. Heterogene Gleichgewichte.

Theoretische Überlegungen über mögliche Gleichgewichte hat T a m m a n n<sup>1)</sup> angestellt. Danach können in solchen Systemen, die weder Gase noch Flüssigkeiten enthalten, keine Gleichgewichte vorkommen, wenn keine lückenlose Mischkristallbildung auftritt. Es besteht nur die Möglichkeit, daß die einzelnen Reaktionsteilnehmer bei einer ganz bestimmten Temperatur nebeneinander beständig sind. Oberhalb dieser Temperatur muß die Reaktion quantitativ nach der einen Seite, unterhalb nach der anderen verlaufen. Das geht ja auch schon aus der Phasenregel hervor. Ein solches Nebeneinanderbestehen ist aber nur zu erwarten, wenn die Reaktionswärme eine sehr geringe ist und von der Summe der Molwärmen der Komponenten aufgehoben werden kann.

Anders ist es bei solchen Systemen, die mit der Entwicklung eines Gases verbunden sind (zum Beispiel  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ ). Hier sind die festen Stoffe nebeneinander beständig, es kommt aber jeder Temperatur ein ganz bestimmter Gasdruck zu. Sie sind theoretisch ebenso zu behandeln wie die Dissoziation fester Stoffe in ein anderes festes Molekül und in ein Gas (z. B.  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Aus der Wärmetönung der Reaktion muß man nach der N e r n s t s c h e n Näherungsformel die Gleichgewichtskurve im p-T-Diagramm ausrechnen können und umgekehrt. Einige qualitative Bestimmungen nach dieser Richtung hat schon M a r c h a l<sup>23)</sup> unternommen. Er fand, daß Sulfate von Barium, Calcium, Magnesium bei Gegenwart von Siliciumdioxid und Aluminiumoxyd sich schon bei viel tieferer Temperatur zersetzen als die reinen Komponenten, daß sie dabei bei bestimmter Temperatur bis zu einem bestimmten Gasdruck abgebaut werden, und daß die Reaktion rückläufig geführt werden kann. Da M a r c h a l aber nach statischer Methode arbeitete, und bekannter-

maßen die Reaktionen am Schlusse unmeßbar langsam verlaufen, sind diese Messungen nicht von großem Wert.

Genauere Bestimmungen sind von J a n d e r<sup>23)</sup> an Carbonaten ausgeführt worden, da diese leichter theoretisch zu behandeln sind. Wie Überschlagsrechnungen zeigten, besitzen sämtliche in Frage kommenden Systeme bei den Temperaturen, bei denen eine merkliche Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist, einen Druck oberhalb einer Atmosphäre. Demnach mußte eine Apparatur gebaut werden, die gestattet, bei höheren Drucken und bei Temperaturen bis zu 1000° Gleichgewichte dynamisch zu erfassen.

Die Apparatur findet sich in Abb. 5. In einem gußeisernen Gefäß (a) befand sich ein elektrischer Ofen (c), dessen Zuführungen einerseits durch a selbst, andererseits durch die isolierte drucksichere Durch-

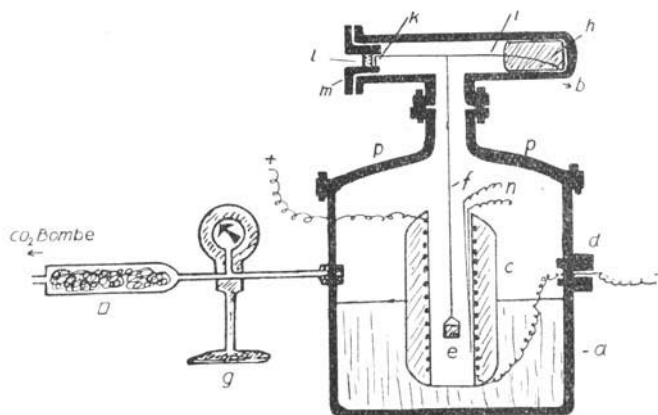
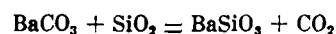


Abb. 5.

führung (d) bewerkstelligt wurde. In ihm hing ein Platintiegel (e) an der Feder (i), die vorne einen kleinen Spiegel (k) trug. Dieser schwebte vor dem Glasfenster (l), so daß in ihm mittels Fernrohr eine Skala beobachtet werden konnte. Der Druckapparat stand mit einer Kohlensäurebombe und dem Manometer (g) in Verbindung. In dem Platintiegel (e) befand sich ein Gemisch von Bariumcarbonat, Siliciumdioxid, Bariumsilicat. Das Gleichgewicht konnte nun in der Weise gemessen werden, daß man entweder bei konstantem Druck langsam die Temperatur erhöhte; dann mußte unterhalb der Gleichgewichtstemperatur das Gewicht des Tiegels zunehmen, während ihr konstant bleiben, oberhalb abnehmen. Bei abnehmender Temperatur muß die umgekehrte Reihenfolge eintreten. Oder man arbeitet bei konstanter Temperatur und mißt bei verschiedenen Drucken die Gewichtsveränderungen in einer bestimmten Zeit. Je weiter man sich vom Gleichgewichtsdruck entfernt, desto größer muß die Gewichtsveränderung sein. Auf diese Weise kann man den Gleichgewichtsdruck ziemlich genau einkästeln.

Die Temperatur der Substanz konnte nicht genau bestimmt werden, weil das Thermoelement (n) nur an der Ofenwand angebracht werden konnte und zwischen Ofenwand und Substanz eine kleine Temperaturdifferenz bestand. Es wurde deshalb der Apparat geeicht durch Aufnahme des bis zu einer Atmosphäre genau bekannten Gleichgewichts von  $\text{CdCO}_3 = \text{CdO} + \text{CO}_2$ .

Für eine Gleichgewichtsuntersuchung bei Reaktionen im festen Zustande wurde das System



gewählt, da es rechnermäßig nicht zu hohe Drucke bei den anzuwendenden Temperaturen haben mußte. Die gefundenen Werte finden sich in Abb. 6 als Kreuze



und Kreise, während die ausgezogene Linie nach der Nernstschen Näherungsgleichung

$$\log p = -\frac{Q_0}{4,571T} - 1,75 \log T - \frac{\epsilon}{4,571} T + 3,2$$

berechnet ist. Dabei wurde die Wärmetönung  $Q_0$  beim absoluten Nullpunkt zu 34 Kcal. und  $\epsilon$  zu 0,0031 an-

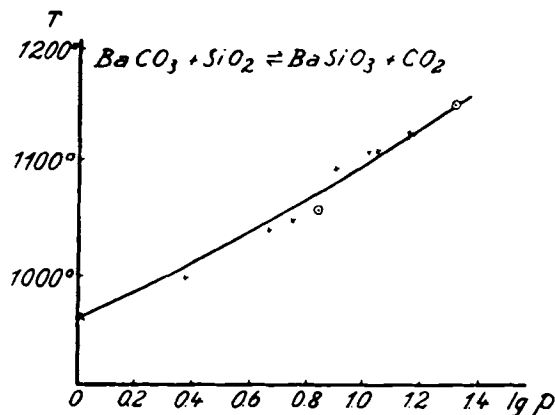


Abb. 6.

gesetzt. Die von Le Chatelier<sup>26)</sup> gemessene Wärmetönung des Systems beträgt 41 Kcal mit einem Fehler von mindestens 5 Kcal. Daraus kann geschlossen werden, daß die ermittelte Gleichgewichtskurve nicht sehr weit von der tatsächlich entfernten liegt, und daß damit der Nachweis für ein heterogenes Gleichgewicht bei den Reaktionen im festen Zustande erbracht wurde.

#### Schluß.

Aus den bis jetzt gemachten Untersuchungen kann folgender Schluß gezogen werden: 1. es gibt Reaktionen im festen Zustand, 2. diese beruhen auf der Möglichkeit des inneren Platzwechsels in den Kristallen, 3. es können eine Anzahl von Folgerungen gezogen werden, die für

die Chemie der Kristalle von sehr großer Wichtigkeit sind, 4. auch die Technik wird in mancher Beziehung aus den Reaktionen ihren Nutzen ziehen können.

[A. 146.]

#### Literaturverzeichnis.

- 1) G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 149, 21; Ztschr. angew. Chem. 39, 859.
- 2) G. Tammann u. W. Rosenthal, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 156, 20.
- 3) G. Tammann, ebenda 157, 321.
- 4) G. Tammann, ebenda 160, 101.
- 5-7) I. A. Hedvall u. Heuberg, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 122, 181; 128, 1; 135, 49.
- 8) I. A. Hedvall, ebenda 140, 243.
- 9) I. A. Hedvall u. Norström, ebenda 154, 1.
- 10) I. A. Hedvall, ebenda 162, 110.
- 11) I. A. Hedvall, Ztschr. physikal. Chem. 123, 33.
- 12) I. A. Hedvall, Svensk Kem. Tidskr. 37, 166.
- 13) I. A. Hedvall, Teknisk tidskrift kem. och bergvet. 57, 23 u. 33.
- 14-20) D. Balarew, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 134, 117; 136, 216; 138, 349; 143, 89; 145, 117; 153, 184; 160, 92.
- 21-23) W. Jander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 1; 166, 31; 168, 113.
- 24) W. Jander, unveröffentlichte Mitteilung.
- 25) Guillissen, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 13, 233.
- 26) Guillissen u. Richard, ebenda [5] 13, 238.
- 27) K. Fischbeck, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165, 46.
- 28) K. Fischbeck u. W. Jellinghaus, ebenda 165, 55.
- 29) B. Garre, ebenda 163, 43.
- 30) B. Garre, ebenda 161, 108; Metall u. Erz 24, 230.
- 31) F. Krause u. W. Weyl, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 355.
- 32) W. Biltz, ebenda 150, 1.
- 33) Semenow u. Schalnikow, Ztschr. Physik 38, 738.
- 34) G. Tammann u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 111, 78; 123, 186.
- 35) Marchal, Compt. rend. Acad. Sciences 177, 1300; 181, 784.
- 36) Le Chatelier, Kieselsäure und Silicate, S. 42.

## Indium, sein Vorkommen in Handelseisensulfid und dessen Auszügen.

Von J. G. F. DRUCE, M. Sc. (Lond.), R. Nat. Dr. (Prag), F. I. C.

(Eingeg. 10. Dezember 1927.)

Indium ist ein verhältnismäßig seltenes Metall und wird in kleinen Mengen (0,025--0,04%) in gewissen Freiburger Zinkblenden vorgefunden, in denen es 1863 von Reich und Richter<sup>1)</sup> entdeckt wurde. Man vermutete, daß Indium in unbedeutenden Mengen auch in anderen Blenden, Kaminruß und in gewissen Kupfererzen vorhanden sei, und 1897 wurde es von Hartley und Ramage<sup>2)</sup> in ungefähr 30 Eisen-, Mangan- und Zinnerzen vorgefunden. Nach Clark und Washington<sup>3)</sup> ist zwar Indium weit verbreitet, jedoch nie in größeren Mengen. Es wurden Methoden für seine Ausscheidung aus Zinkblenden und Kaminruß angegeben, welche auf der Tatsache beruhen, daß Indium in den letzten Metallteilen enthalten ist, welche dann in Säuren aufgelöst werden. Seine Ausscheidung aus Eisenerzen ist scheinbar noch nicht geprüft worden. Bei der Wiedererlangung von Eisensulfat, welches entsteht, wenn man Schwefelsäure auf Eisensulfid einwirken läßt, wurde wahrgenommen, daß ein schwarzer Rückstand in der Eisensulfatlösung verblieb. Es wurde angenommen, daß es sich um Kohlenstoff handelt, als aber die ganze Eisensulfatlösung abgegossen wurde, zeigte es

<sup>1)</sup> F. Reich u. T. Richter, Journ. prakt. Chem. 89, 444 [1863].

<sup>2)</sup> W. N. Hartley u. H. Ramage, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. bzw. B. 60, 339 [1897]; 68, 99 [1901].

<sup>3)</sup> F. W. Clark u. H. S. Washington, Proceed. National Acad. Sciences, Washington 8, 108 [1922].

sich, daß dieser schwarze Niederschlag für Kohlenstoff zu schwer sei, und es fand sich wirklich Indium darin vor. Dieser Rückstand wurde gewaschen und stark geglüht und hinterließ ein braunes Oxyd (zum größten Teile  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), schwer und nicht vollständig in Säuren oder Königswasser auflösbar. Der unauflösliche Teil wurde gewaschen, getrocknet und in einem Wasserstoffstrom reduziert, dann wiederum mit Königswasser behandelt. Die gemischten Lösungen wurden verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Kupfer, Blei, Molybdän und andere schwere Metalle zu fällen. Das Filtrat wurde abermals gekocht, filtriert (von S), mit Ammoniak gefällt und gab einen Niederschlag, nämlich eine Mischung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{In}(\text{OH})_3$ . Diese Mischung wurde in verdünnter Salzsäure wieder aufgelöst, mit Ammoniumacetat und Schwefelwasserstoff behandelt und ging in gefälltes Indiumsulfid über. Aus diesem wurde das Oxyd durch Wiederauflösung und Fällung des Filtrates mit Ammoniak und Glühen erhalten. Das Oxyd wurde in heißem Wasserstoff zu Metall reduziert.

Nach Reagenzprüfung erhielt man eine tiefblaue Flammenfärbung, und die spektroskopische Prüfung zeigte die charakteristischen Indiumlinien 4510 und 4100.

Aus dem Ausgangsmaterial konnten 0,5 g Indiumoxyd aus einem Rückstand gewonnen werden, der sich aus zirka 80 kg Handelseisensulfid ergab, so daß die ursprüngliche Substanz ungefähr 0,006% Indium enthält.

[A. 148.]