

einsamer Bauernscholle ganz hingeben zu können. Um den so früh Dahingeschiedenen trauern die Gattin, eine Tochter und ein in Dresden studierender Sohn. Mit ihm

ist nicht nur ein ausgezeichneter Wissenschaftler und hervorragender Lehrer, sondern auch ein gerader, aufrichtiger und stets hilfsbereiter Mann von uns gegangen.

A. Thau. [A. 170.]

Der innere Aufbau anorganischer Verbindungen bei höheren Temperaturen.

Von Privatdozent Dr. WILHELM JANDER, Würzburg.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der 44. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Wien am 30. Mai 1931.

(Eingeg. 30. Mai 1931.)

Ein Kristall baut sich aus bestimmten Gitterbausteinen, Atomen, Ionen, Atomgruppen, Komplexionen, Molekülen u. dgl. auf, die regelmäßig im Gitter eingeordnet sind. Diese Bausteine führen um ihre Ruhelage Schwingungen aus, deren Amplitude bei bestimmter Temperatur um einen Mittelwert schwankt. Ein Teil der Gitterbausteine wird dabei eine so große Schwingungsenergie besitzen, daß er in den Kraftbereich eines anderen kommt und mit diesem seinen Platz wechseln kann. Die Anzahl Teilchen, die die zum Platzwechseln nötige Energie besitzen, ist von der Temperatur stark abhängig. Der mathematische Ausdruck hierfür lautet

gemäß dem Maxwell'schen Verteilungssatz $N = N_0 \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$. Dabei bedeuten N die diffundierenden Teilchen, N_0 die vorhandenen Teilchen, die sich irgendwann einmal am Platzwechsel beteiligen können, q die wichtige Energiegröße, die ein Teilchen besitzen muß, damit es platzwechseln kann, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur.

Die Tatsache des inneren Platzwechsels ersieht man aus der Rekristallisation, den Diffusionserscheinungen, der elektrischen Ionleitfähigkeit und den Reaktionen im festen Zustande. Daß sie alle eng miteinander verbunden sind und zusammen gehören, kann man schon daran erkennen, daß der Temperaturkoeffizient stets nach der obigen Gleichung ausgedrückt werden muß.

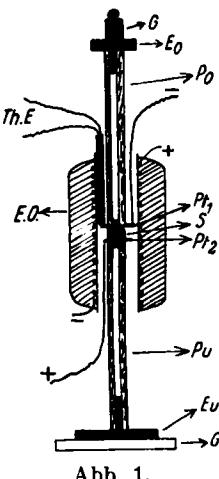
Den inneren Platzwechsel und die mit ihm verbundenen Erscheinungen können wir nun heranziehen, um bei den Temperaturen, bei denen sie messbar werden, einen Einblick in die Konstitution der den Kristall aufbauenden Verbindung zu erhalten. Wir haben dazu nur zu bestimmen, welche Einzelbestandteile der Verbindung platzwechseln, eine Aufgabe, die aber häufig nicht ganz einfach ist. Denn es ist klar, daß diejenigen Atome, aus denen sich die springenden Einzelteilchen zusammensetzen, besonders fest zusammengekoppelt sein müssen, zum mindesten fester, als die Atome verschiedener Gitterbausteine. Ein Beispiel mag das näher erläutern. Findet man in einer Verbindung $\text{Me}^{II}\text{X}^{VI}\text{O}_4$ Platzwechsel von Me-Ionen und XO_4 -Ionen, so muß sich der Kristall auch aus diesen beiden Ionen aufbauen. Stellen wir dagegen Diffusion von MeO und XO_3 fest, so haben wir es auch mit einem Aufbau aus den neutralen Einzeloxyden zu tun. Wie man schon an diesem Beispiel erkennt, besteht unsere Aufgabe in der Hauptsache darin, zu untersuchen, ob in dem Kristall Atomionen,

Komplexionen, neutrale Atomgruppen oder ganze Moleküle den Platzwechsel durchführen. Wir können damit die einzelnen anorganischen Verbindungen bestimmten Klassen zuweisen. Die möglichen idealen Grundtypen, die dabei auftreten können, sind in Tab. 1 zusammengestellt, die ohne Kommentar verständlich ist.

Zwischen diesen Grundtypen gibt es natürlich Übergänge jeder Art, die besonders bei Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunktes auftreten können. Da aber solche Übergänge nach der obigen Methode, die noch zu roh ist, bisher nicht nachgewiesen werden konnte, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden, wenn auch schon manche Tatsachen bei einigen Verbindungen dafür sprechen.

Auf die Methodik selbst möchte ich nur ganz kurz eingehen, da sie schon veröffentlicht wurde. Um die platzwechselnden Gitterbausteine zu fassen, sind: 1. Leitfähigkeitsmessungen (und zwar Größe und Art), 2. Diffusionsmessungen, 3. Reaktionen im festen Zustande durchzuführen.

Zu den Leitfähigkeitsmessungen der Verbindungen, die natürlich in allerreinstem Zustande vorliegen müssen, benutzen wir jetzt einen Apparat, wie ihn Abb. 1 zeigt. Auf einer Glasplatte (Gl) befindet sich eine eiserne Platte (Eu) mit Dorn, auf dem ein Hohlstab aus Pythagorasmasse (Pu) befestigt ist. Th. E. Dieser trägt die untere Platinenelektrode (Pt_2), die zu messende Verbindung (S) in Gestalt einer gepreßten Pastille und die obere Platinenelektrode (Pt_1). Zum besseren Zusammenhalt werden die Elektroden und die Pastillen durch den oberen Hohlstab aus Pythagorasmasse (Po) mit Eisenplatte (Eo) und Gewicht (G) fest zusammengepreßt. Über dem ganzen System befindet sich der verschiebbare elektrische Ofen (E. O.). Die Temperatur wird durch ein Thermoelement (Th. E.) gemessen.



Die Größe der Leitfähigkeit wird mittels Wechselstrom ermittelt, die Art durch Aufnahme von Stromspannungskurven, durch Beobachtung, ob bei der Elektrolyse Polarisation eintritt, und durch Prüfung, ob nach längerer Elektrolyse sich Elektrolysenprodukte bilden.

Für die Diffusionsmessungen, bei denen es besonders darauf ankam, die Größenordnung der Diffusion möglichst aller Gitterbestandteile festzulegen, werden zwei Verbindungen sehr ähnlicher Zusammensetzung, z. B. BaWO_4 — BaMoO_4 oder K_2PtCl_4 — K_2PdCl_4 , in Pastillenform aufeinandergelegt, längere Zeit, meist 3—7 Tage, auf die gewünschte Temperatur gebracht, und dann die Vordringungstiefe des einen Elements in der anderen Verbindung mikrochemisch festgestellt.

Bestimmte Reaktionen im festen Zustande, und zwar zunächst der Säureplatzwechsel, können uns auch das eine oder andere Mal Aufschluß geben über den inneren

Tabelle 1.

Nr.	Grundtyp	Platzwechsel	Beispiel
I	Atomionengitter	geladene Atome	NaCl , K_2BaCl_4 , MgAl_2O_4
II	Komplexionengitter	geladene Komplexe	$\text{Na}[\text{NO}_3]$, $\text{Ba}[\text{WO}_4]$
III	Doppelsalzgitter	ungeladene Atomgruppen	$\text{MgO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{MoO}_3$
IV	Doppeloxydgitter	ganze Moleküle	bisher noch nicht untersucht

Aufbau¹⁾). Hierauf soll bei einem Beispiel etwas näher eingegangen werden.

Im folgenden sollen nun die einzelnen bisher untersuchten Verbindungen, geordnet nach ihrer Gitterart, besprochen werden.

1. Molekül gitter: Bisher wurde noch keine Verbindung untersucht, die in dieses Gitter zu rechnen ist.

2. Doppelsalz- bzw. Doppeloxydgitter: Zu dieser Art konnten die monoklinen Wolframate und Molybdate von Zn, Mg, Ni, Mn gezählt werden, und zwar besonders aus folgenden Gründen: Die elektrische Leitfähigkeit der Wolframate des Zn, Ni und Mn ist im Temperaturgebiet 600—1000° rein elektronisch. Das erkennt man einmal aus der Stromspannungskurve, von denen

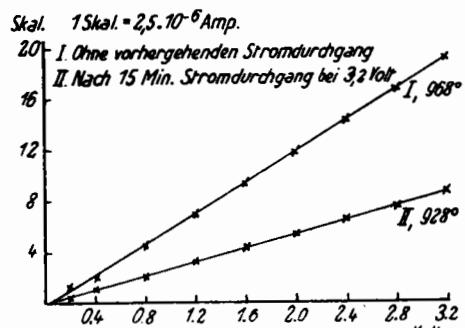


Abb. 2. Stromspannungskurven von ZnWO_4 .

eine als Beispiel in Abb. 2 verzeichnet ist. Wie man sieht, herrscht völlige Proportionalität zwischen Strom und Spannung. Weiter trat niemals irgendein Polarisationsstrom ein, und schließlich konnten auch niemals irgendwelche Elektrolysenprodukte beobachtet werden. Die Leitfähigkeit von MgWO_4 war so klein, daß sie erst oberhalb 1000° messbar wurde (bei 1000° ist $k = 0,7 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm). Trotzdem zeigen die vier Verbindungen zwischen 800 und 1000° recht gute Diffusionsgeschwindigkeit. So war z. B. in der Kombination ZnWO_4 — ZnMoO_4 bei 850° nach 7 Tagen das W 0,5 mm, das Mo 0,7 mm in die andere Substanz eingedrungen, in der Kombination ZnWO_4 — CdWO_4 das Cd 0,7 mm, das Zn 0,5 mm nach 5 Tagen bei 960°. Da dieser Platzwechsel nicht ionogen sein kann, müssen entweder die Einzeloxide MeO und WO_3 oder die ganzen Moleküle MeWO_4 diffundieren. Der Beweis, daß das erstere zutrifft, konnte durch eine Reaktion im festen Zustand erbracht werden. Legt man eine Pastille von ZnWO_4 und von MgO aufeinander, erhitzt sie mehrere Tage auf etwa 900° und untersucht dann die Wanderung der einzelnen Bestand-

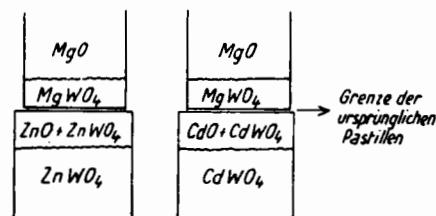


Abb. 3. Reaktion im festen Zustand zwischen MgO und ZnWO_4 bzw. CdWO_4 .

teile, so findet man ein Ergebnis, wie es schematisch in Abb. 3 festgehalten ist. In dem MgO ist MgWO_4 entstanden. Das WO_3 ist also aus dem ZnWO_4 herausdiffundiert, hat an der Berührungsfläche zunächst MgWO_4 gebildet. Es muß aber dann weiter in das Innere des MgO gewandert sein, wobei das zurückgebliebene MgO sich

¹⁾ Siehe dazu auch die interessanten Arbeiten von J. A. Hedwall, Ztschr. anorgan. allg. Chem. ab Band 122; besonders 197, 399 [1931].

²⁾ Anm. der Schriftleitung: Vgl. auch Hedwall, Reaktionsfähigkeit im festen Zustand, diese Ztschr. 44, 781 [1931].

wieder neues WO_3 aus dem ZnWO_4 heraushebt. Hier sehen wir ganz deutlich, daß das WO_3 der diffundierende Teil ist. Die gleiche Erscheinung ist auch bei dem System CdWO_4 + MgO zu beobachten (siehe die Abb. 3).

3. Komplexionengitter. Außer den bekannten Salzen, wie NaNO_3 oder KClO_3 konnten wir die Erdalkaliwolframate und -molybdate in diese Kategorie einreihen. Das geht zunächst aus den elektrischen Leit-

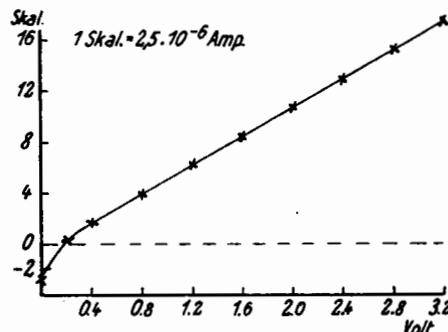


Abb. 4. Stromspannungskurve von BaWO_4 bei 985°, nachdem 15 Min. Strom bei 3,2 V geflossen war.

fähigkeitsmessungen hervor. Die Stromspannungskurven, von denen als Beispiel die von BaWO_4 in Abb. 4 verzeichnet ist, zeigen keine Proportionalität zwischen Strom und Spannung. Es tritt, wenn man kurze Zeit elektrolysiert hat, Gegenstrom auf. Weiter entstanden stets an der Kathode nach Stundenlangem Elektrolysierten spurenweise graue Beschläge, die als Metallabscheidungen identifiziert wurden. Die Ionenleitfähigkeit stimmt auch, wenigstens der Größenordnung nach — mehr kann nicht verlangt werden —, mit den Diffusionsmessungen überein. Hierauf wollen wir aber nicht näher eingehen, wir wollen nur auf die Tatsache noch hinweisen, daß die Beweglichkeit der WO_4^- - und MoO_4^- -Ionen größer ist als die der Erdalkalionen.

Zu den Komplexionengittern bei höheren Temperaturen müssen wahrscheinlich auch die Salze K_2PtCl_6 und K_2PdCl_6 gerechnet werden, die ja bekanntlich auch bei Zimmertemperatur in diese Art gehören. Der Beweis hierfür ist aber mehr negativ und daher nicht ganz sicher. Es wurde nämlich gefunden, daß bis zur Zersetzung der beiden Verbindungen überhaupt keine Beweglichkeit der Platinelemente und der Halogene vorhanden ist. In den Einzelsalzen KCl , KBr , PtCl_6 und PdBr_6 sind aber bei den gleichen Temperaturen die Halogene beweglich. Das heißt, daß beim Übergang der Einzelsalze zu den Komplexsalzen die Halogene ihre Diffusionsfähigkeit völlig eingebüßt haben. Diese Tatsache macht die obige Behauptung wahrscheinlich; wir möchten aber zugleich bemerken, daß noch eine andere Deutung möglich ist.

4. Atomionengitter. Daß wir die eben genannten Salze zu den Komplexionengittern zählen, haben wir auch deshalb getan, weil wir bei einer Reihe von anderen Doppelhaloiden ganz andere Erscheinungen fanden. Es sind das die Verbindungen K_2BaBr_6 , K_2SrCl_6 , Na_2ZnBr_6 , Na_2CdCl_6 , K_2SnCl_6 und K_2PbBr_6 . Daß sie Ionenleiter sind, braucht nicht besonders hervorgehoben werden. Der Hauptwert mußte daher auf das Studium der Diffusion gelegt werden. Hierbei stellten wir nun fest, daß die Halogene eine ganz erheblich hohe Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, während die Metallionen, Ba, Sr, Zn, Cd, Sn und Pb, nur sehr wenig beweglich sind. Das erkennt man deutlich aus der Tab. 2, in der bei jeder Verbindung die Untersuchungstemperatur und -zeit sowie die Vordringungstiefen der Fremdionen zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Verbindung	Temp.	Zeit in Tagen	Vordringungstiefe			
			von	mm	von	mm
K_2BaBr_4	500	1,87	Sr	0,2	Cl	0,8
K_2SrCl_4	450	3,95	Ba	0,1	Br	0,6
Na_2ZnBr_4	230	3	Cd	0,0	Cl	0,6
Na_2CdCl_4	230	3	Zn	0,0	Br	0,6
K_2PbBr_4	205	3	Sn	0,1	Cl	0,6
K_2SnCl_4	205	3	Pb	0,1	Br	0,8

Zu den Messungen wurden wieder Pastillen zweier Salze, z. B. K_2BaBr_4 und K_2SrCl_4 , aufeinandergelegt, bestimmte Zeiten auf die Untersuchungstemperatur erhitzt und dann die Vordringungstiefe der einzelnen Ionen mikrochemisch untersucht. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, dringen dabei die Metalle höchstens 0,2 mm tief ein, oft war überhaupt keine Diffusionsfähigkeit feststellbar, während die Halogene immer mindestens in einer Tiefe von 0,6 mm leicht nachzuweisen waren. Die Halogene springen demnach für sich allein, sie müssen auch im Gitter für sich allein, nicht in Kombination mit den Metallen, Schwingungen ausführen. Daraus folgt, daß Komplexe, wie $[BaBr_4]^-$ oder $[SnCl_4]^-$, allerhöchstens in sehr geringen Konzentrationen vorhanden sein können, und daß die Gitter sich bei höheren Temperaturen aus den Einzelionen aufbauen müssen.

Schließlich wurde noch eine Reihe von Untersuchungen mit einigen Spinellen vorgenommen. Die dabei gefundenen Tatsachen sind folgende:

1. $MgAl_2O_4$ und $ZnAl_2O_4$ sind Ionenleiter. Die Aufnahme der Stromspannungskurven (siehe als Beispiel die von $MgAl_2O_4$ bei 1025° in Abb. 5) beweist das deutlich.

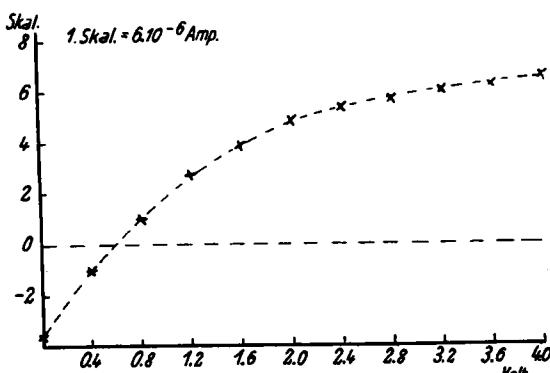


Abb. 5. Stromspannungskurve des $MgAl_2O_4$ bei 1025° , nachdem 15 Min. Strom bei 4 V geflossen war.

2. Die Beweglichkeit des dreiwertigen Elements ist größer als die des zweiwertigen. Die Tab. 3, die ebenso angeordnet ist wie die Tab. 2, gibt die Vordringungstiefe der Fremdsubstanzen in den untersuchten Spinellen wieder.

Tabelle 3.

Temperatur: 1230° . Erhitzungsdauer: 7 Tage.

Verbindung	Vordringungstiefe			
	von	mm	von	mm
$MgAl_2O_4$	Zn	0,2	Cr	0,4
$MgCr_2O_4$	Zn	0,2	Al	0,3
$ZnAl_2O_4$	Mg	0,1	Cr	0,4
$ZnCr_2O_4$	Mg	0,1	Al	0,3

3. Die aus der Größe der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Diffusionskoeffizienten stimmen der Größenordnung mit den aus der Vordringungstiefe ermittelten der Größenordnung nach überein. Hierauf wird an anderer Stelle genauer eingegangen werden.

Alle diese Tatsachen stimmen sehr gut mit der röntgenographisch aufgenommenen Struktur überein. Da $MgAl_2O_4$ und $ZnAl_2O_4$ bis 1300° keinen Umwandlungs-

punkt besitzen, muß die Lagerung der Atome im Gitter bei hohen Temperaturen eine ähnliche sein wie bei Zimmertemperatur. In Abb. 6 ist diese aufgezeichnet.

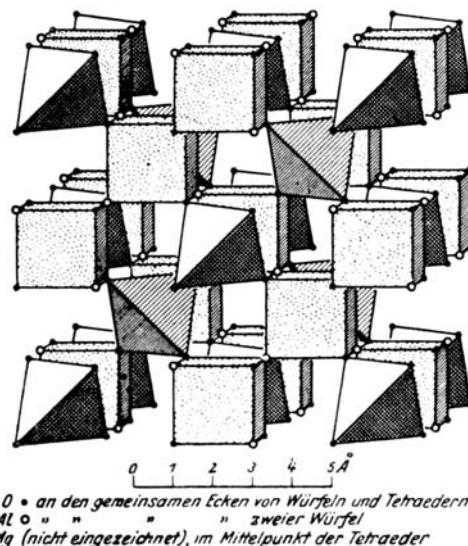


Abb. 6. Spinellgitter.

Mg befindet sich im Mittelpunkt der Tetraeder, dessen Ecken von Sauerstoff besetzt sind. Vier Al und vier O bilden zusammen einen Würfel. Während Mg vollkommen von Sauerstoff eingeschlossen ist, ist Al mit seinesgleichen benachbart. Daraus geht hervor, daß Al eher und leichter mit seinesgleichen seinen Platz zu vertauschen vermag als Mg , wie wir es ja auch gefunden haben. Weiter sieht man, daß eine solche Verschiebung von Sauerstoffen, daß die Einzeloxyde MeO und Al_2O_3 — und damit ein Doppeloxydgitter — entstehen, nur mit sehr starken Verzerrungen des Gitters verbunden sein kann, die, in größerer Menge auftretend, zum Zusammenbruch des Gitters und Aufbau eines neuen führen müßte. Das steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß wir Ionenleitfähigkeit gefunden haben.

Bei Temperaturen zwischen 900 und 1250° sind also $MgAl_2O_4$ und $ZnAl_2O_4$ -Ionengitter. Ob es ein Atomionengitter mit den Einzelionen Mg^{2+} , Al^{3+} und O^{2-} oder ein Komplexionengitter mit den Ionen Mg^{2+} und AlO_2^{2-} oder Al^{3+} und MgO_4^{4-} ist, kann aus diesen Versuchen nicht entschieden werden. Aus bestimmten Gründen, die aus einanderzusetzen an dieser Stelle zu weit führen würde, nehmen wir an, daß der Platzwechsel nicht von Komplexen, sondern durch die Atomionen getätigkt wird, daß wir es also mit einem Atomionengitter zu tun haben.

Die Untersuchungen über den inneren Aufbau anorganischer Verbindungen bei höheren Temperaturen, die vor etwa 3 Jahren begonnen wurden, haben schon manche bisher unbekannte Tatsachen zutage gefördert. Wie aber auch aus den vorhergehenden Ausführungen hervorgeht, sind noch eine große Reihe von Fragen zu klären, ehe man sich ein abschließendes und zusammenfassendes Bild machen kann.

[A. 85.]

Literaturnachweis der eigenen bisher erschienenen Arbeiten.

Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 190, 398 [1930] (Säureplatzwechsel bei einigen festen Wolframaten und Molybdaten). — Ebenda 191, 171 [1930] (Diffusionserscheinungen bei einigen festen Wolframaten und Molybdaten). — Ebenda 192, 286 [1930] (Allgemeine theoretische Grundlagen). — Ebenda 192, 295 [1930] (Innerer Aufbau von Wolframaten und Molybdaten zweiwertiger Metalle). — Ztschr. angew. Chem. 43, 1057 [1930] (Methodik). — Die Untersuchungen über die Doppelhaloide und Spinelle werden demnächst in der Ztschr. anorg. u. allg. Chem. veröffentlicht.