

## Der Verlauf von Reaktionen im festen Zustand.

Von Prof. Dr. WILHELM JANDER, Chem. Institut der Universität Würzburg.

Nach einem Vortrag im Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien des V. d. Ch.

(Eingeg. 17. März 1934.)

In den letzten Jahren ist das Gebiet der Reaktionen im festen Zustand, worunter an dieser Stelle nur die Umsetzungen zwischen zwei Kristallarten verstanden sein sollen, sehr häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen (siehe Literaturverzeichnis). Nicht nur die reine Forschung ist dadurch befruchtet worden, sondern auch eine ganze Reihe von technischen Prozessen hat durch sie Nutzen, wie z. B. die Zementbereitung, die Keramik und Tonindustrie, die Zementation des Eisens, die Ausscheidungshärtung von Aluminiumlegierungen oder die Herstellung von Mischkatalysatoren. Wenn man nun die komplizierten technischen Umsetzungen verstehen will, dann muß man zunächst die einfachsten Grundlagen der Reaktionen im festen Zustand beherrschen. Dazu gehört in erster Linie die Frage, wie überhaupt eine solche Reaktion möglich ist und wie sie vor sich geht.

Zum Verständnis sei ganz kurz folgendes aus den früheren Veröffentlichungen wiederholt (38, 25): Die Gitterbausteine eines Kristalls führen um ihre Ruhelage Schwingungen aus, deren Größe bei bestimmter Temperatur um einen Mittelwert herum schwankt. Bei Erhöhung der Temperatur werden diese Schwingungen immer größer und größer. Dabei kann dann bei einzelnen Gitterbausteinen die Amplitude so groß werden, daß dieser oder jener in den Kraftbereich eines anderen Gitterbausteins kommt und mit diesem seinen Platz wechselt. Diese Beweglichkeit, zum Teil weit unterhalb des Schmelzpunkts der Substanz, ist eine schon lange bekannte Tatsache und erkennbar an der Ionenleitfähigkeit fester Salze, an der Diffusion fester Stoffe oder an den Rekristallisationserscheinungen. Wie man weiß, ist dieser innere Platzwechsel häufig besonders groß an den inneren und äußeren Oberflächen der Kristalle und ebenso an deren Fehlerstellen. Die Beweglichkeit macht nicht halt an den Kristallgrenzen, sondern die Gitterbausteine können bei der Berührung zweier Kristalle von dem einen zum anderen springen. Gehören nun diese beiden Kristalle zwei verschiedenen Stoffen an, dann ist die Möglichkeit einer Reaktion im festen Zustand gegeben. Es bildet sich damit an der Berührungsfläche zweier Kristallarten eine molekulare Haut des Reaktionsproduktes aus.

Wenn jetzt die beiden Komponenten weiter reagieren sollen, dann muß eine von beiden oder alle beide in irgendeiner Weise durch das Reaktionsprodukt hindurchdiffundieren. Das ist durchaus möglich und denkbar. Damit wird das Reaktionsprodukt immer dicker, und um die Kristalle der einzelnen Komponenten entsteht eine auch im Mikroskop sichtbare Reaktionszone. Recht schön kann man das bei der Bildung von  $Mg_2TiO_4$  aus  $MgO$  und  $TiO_2$  erkennen. Da sowohl das  $MgO$  als auch das Magnesiumorthotitanat regulär ist, also im Polarisationsmikroskop

keine Doppelbrechung zeigt, während  $TiO_2$  doppelbrechend ist, da weiterhin die Reaktion in der Weise verläuft, daß das  $MgO$  durch die Reaktionshaut in den  $TiO_2$ -Kristall eindringt, findet man zwischen gekreuzten Nicols Gebilde, die im Innern hell aufleuchten, außen dagegen dunkel erscheinen (Mikrophotographie, Abb. 1). (Näheres siehe Jander und Scheele [26] sowie Hild [18].)

Die früheren Beobachtungen, besonders die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei konstanter Temperatur und die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten, bestätigten recht gut zunächst die Vorstellungen über die Umsetzungen im festen Medium, und es waren damit die allereinfachsten Grundlagen festgelegt. Es stellte sich nun aber bald heraus, daß diese Reaktionen nicht ganz so einfach vor sich gehen. Schon die Tatsache, daß verschiedenartig hergestellte Ausgangskomponenten bei sonst vollkommen gleicher Arbeitsweise mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten reagieren, konnte damit nicht ohne weiteres erklärt werden. Auch daß durch Verunreinigungen meist eine starke Reaktionsbeschleunigung eintritt, wie von Hedvall und uns mehrfach gefunden wurde, war ohne Erweiterung der Vorstellungen nicht erklärbar. Schließlich machte es eine Reihe von Erscheinungen, die Hüttig (21, 22) und wir (26) auffanden, notwendig, die Theorie über den Verlauf der Reaktionen im festen Zustand zu vertiefen. Im nachstehenden sollen zunächst diese Tatsachen ganz kurz erläutert werden, um dann auf die Theorie einzugehen.

Hüttig, Radler und Kittel (21) erhitzten Proben einer Mischung von aktivem Zinkoxyd und Chromoxyd auf verschiedene Temperaturen und bestimmten bei den so vorbehandelten Gemischen den katalytischen Methanolzerfall. Sie stellten dabei fest, daß die Zerfallsgeschwindigkeit am größten war, wenn man die Proben vorher auf 300—400° erhitzt hatte. Die Bildung von kristallisiertem Zinkchromit konnte röntgenspektroskopisch aber erst ab 500° beobachtet werden. Die magnetische Suszeptibilität verhielt sich ganz ähnlich; auch hier besaßen die zwischen 300 und 400° erhitzten Gemische die größten Werte. Und in gleicher Weise änderte sich auch die „Räumigkeit“, d. h. das Volumen eines Pulvers, wenn man es ohne Pressen in ein zylindrisches Gefäß einschüttet. Diese Verhältnisse lassen sich sehr gut an Abb. 2

erkennen, in der der katalytische Effekt, der Magnetismus und die Räumigkeit in Abhängigkeit von der vorhergegangenen Erhitzungstemperatur der Mischungen aufgetragen sind. Dabei wollen wir hier nur das allgemeine Bild betrachten, auf dem sofort die hohen Maxima zwischen 300 und 400° auffallen. Der bei 500° eingezeichnete Pfeil bedeutet, daß bei dieser Temperatur ein merklicher Reaktionsbeginn durch Röntgenaufnahmen festgestellt wurde.

Ähnliche Erscheinungen konnten Hüttig und Kittel (22) an Gemischen von aktivem  $ZnO$  und  $Fe_2O_3$  sowie von  $MgO$  und  $Fe_2O_3$  beobachten. Von uns wurde eine Reihe von Adsorptionsmessungen an Gemischen von  $BaCO_3 + MoO_3$ ,  $BaCO_3 + WO_3$ ,  $ZnO + Cr_2O_3$  und  $ZnO + Al_2O_3$ , von denen ebenfalls einzelne Proben bestimmte Zeiten auf bestimmte Temperaturen erhitzt waren, durchgeführt (26). Zur Adsorption benutzten wir Methylviolett, Kristallviolett oder

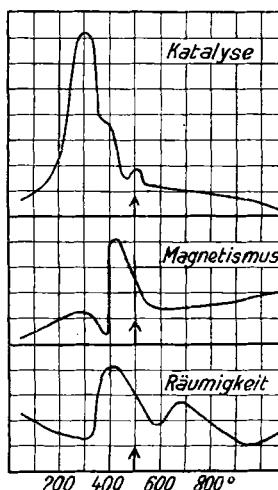


Abb. 2.

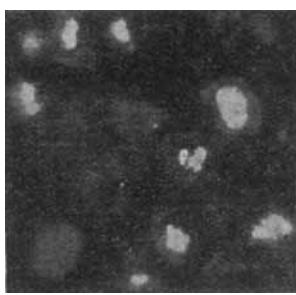


Abb. 1.

Angew. Chemie, 1934, Nr. 16

Die früheren Beobachtungen, besonders die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei konstanter Temperatur

Fuchsin. Dabei zeigte es sich, daß diejenigen Proben, die kurz unterhalb oder direkt bei der Temperatur des merklichen Reaktionsbeginns erhitzt waren, eine erhöhte Adsorptionsfähigkeit gegenüber den genannten Farbstoffen aufwiesen. Als Beispiel möge hier die Sorptionskurve an  $\text{BaCO}_3 + \text{MoO}_3$  für Fuchsin in Abb. 3 und die

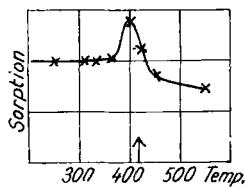


Abb. 3.

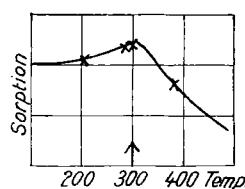


Abb. 4.

an  $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$  für Methylviolet in Abb. 4 wiedergegeben werden, wobei der Pfeil wieder den Beginn merklicher Reaktion bedeutet.

Es entsteht also vor und bei dem Beginn einer merklichen Reaktion im festen Zustande ein Gebilde, das erstens eine erhöhte katalytische Wirksamkeit besitzt, das also mehr aktive Stellen auf der Oberfläche hat als das Ausgangsmaterial und das Fertigprodukt, das zweitens recht ungeordnet zunächst auftreten muß, erkennbar an der Erhöhung des Magnetismus, und das drittens durch eine größere Oberfläche und ein größeres Volumen ausgezeichnet ist. Diese Erscheinungen lassen sich am einfachsten durch folgende Vorstellung erklären, wobei wir der Einfachheit halber eine einfache Verbindungsbildung  $A + B = AB$  betrachten wollen:

Berühren sich die beiden Kristalle A und B (siehe Abb. 5, 1, in der die Gitterbausteine von A durch offene

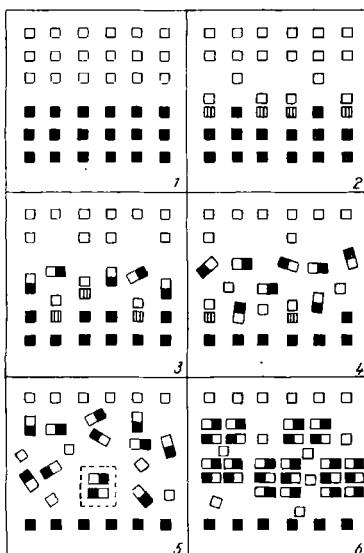


Abb. 5.

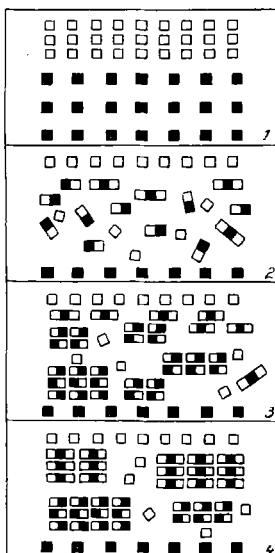


Abb. 6.

Quadrat, die von B durch volle Quadrate bezeichnet sind), so können durch genügend große Schwingungen die A-Teilchen in den Kraftbereich von B kommen und dort festgehalten werden, wobei sich zunächst eine monomolekulare Schicht von A auf dem B-Kristall ausbildet. Da die an der Oberfläche befindlichen B-Teilchen noch im Kristallverband von B angeordnet sind, außerdem aber auch schon mit A-Teilchen reagiert haben, kann man hier von einer Art „Zwitterverbindung“ sprechen (Abb. 5, 2; die „Zwitterteilchen“ mit  $\text{AB}$  bezeichnet). Durch weitere Reaktion wird sich aber bald eine Reaktionshaut von mehreren Molekülschichten ausbilden, in der aber die AB-Moleküle (in der Abb.  $\text{AB}$ ) noch nicht in dem der Verbindung eigentümlichen Kristallverband angeordnet sind, sondern sich entweder in einem amorph-

hen, also ungeordneten, oder in einem vom B-Kristall aufgezwungenen kristallinen Zustand befinden (Abb. 5, 3 und 5, 4). Außerdem wird in ihr noch ein Überschuß der einen oder anderen Komponente vagabundieren. Erst dann werden an besonders begünstigten Stellen Kristallkeime von AB entstehen (Abb. 5, 5, der umrahmte Teil), die zunächst zu recht fehlerhaften Kriställchen weiterwachsen (Abb. 5, 6). An den Fehlerstellen werden A- oder B-Teilchen besonders leicht wandern können und damit eine weitere Reaktion ermöglichen. Erst viel später und bei höheren Temperaturen verschwinden die fehlerhaften Stellen immer mehr und mehr.

Durch diese Theorie können wir die obigen Tatsachen zwanglos verstehen. Wir verstehen damit aber auch sofort die Tatsache, daß bei verschiedener Herstellungsart der Ausgangskomponenten verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten, weil die Ausbildung dieser Art von Reaktionsschichten topochemisch von der Oberflächenbeschaffenheit der Reaktionspartner abhängig sein muß. Wir verstehen weiterhin, daß bei Anwesenheit von Verunreinigungen ebenfalls die Reaktion anders verlaufen muß, weil dann auch die Reaktionshaut etwas andersartig ist.

Damit sind wir für die einfachsten Reaktionen einen Schritt vorwärts gekommen. Anders liegen aber die Verhältnisse und noch wenig durchsichtig bei den Reaktionen, bei denen sich aus den Komponenten zwei oder mehrere Verbindungen zu bilden vermögen. Man kann zwar ohne weiteres die obigen Vorstellungen hierauf übertragen, aber das Wichtigste, die Voraussage, wann die eine und wann die andere entsteht, ist noch nicht möglich. Besonders interessant ist dabei die Frage, ob unter den verschiedensten Bedingungen, verschiedene Temperatur, verschiedenes Mischungsverhältnis, verschiedene Herstellungsart der Ausgangskomponenten usw., als Primärprodukt stets ein und dieselbe Verbindung entsteht und, wenn das der Fall ist, warum sich gerade diese bildet. Wenn wir annehmen wollen, daß sich aus den Komponenten A und B  $A_2B$  und  $AB$  bilden können, so können wir mit Bestimmtheit erwarten, daß bei sonst gleichbleibenden Bedingungen das Primärprodukt unabhängig vom Mischungsverhältnis sein wird, einerlei, ob die eine oder die andere Komponente im Überschuß ist. Denn an der Berührungsfläche der beiden Kristallarten wird stets die gleiche Anzahl von Atomen sich gegenüberliegen. Auch wird man erwarten können, daß, wenn die Bildungsbedingungen von  $A_2B$  und  $AB$  nicht sehr ähnlich sind, die Temperatur auch keinen sehr großen Einfluß besitzt. Mehr läßt sich kaum voraussagen. Besonders über die Frage, warum sich hauptsächlich eine bestimmte bei Beginn der Reaktion bildet, können wir nur Vermutungen anstellen. Die verschiedenen Verbindungswärmen, aber auch strukturelle Beziehungen der Ausgangskomponenten zu den Reaktionsprodukten werden dabei eine Rolle spielen. Außerdem darf man auch nicht die Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeiten der einzelnen Verbindungen innerhalb der zuerst amorph entstehenden Reaktionshaut außer acht lassen. In Abb. 6, 1 sind wieder die Gitterbausteine von A mit offenen Quadraten, die von B mit vollen Quadraten bezeichnet, wobei die Gitterabstände von A kleiner sein mögen als von B. Genau so wie in Abb. 5 kann die Bildung der amorphen Reaktionshaut angenommen werden (Abb. 6, 2), wobei aber hier wahllos durcheinander Moleküle von  $A_2B$  ( $\text{A}_2\text{B}$ ) und  $AB$  ( $\text{AB}$ ) liegen können. Nehmen wir nun an, daß  $AB$  die besseren Bildungsbedingungen besitzt, dann werden sich Kristallkeime und fehlerhafte Kriställchen von ihr ausbilden, den Überschuß von A an die Fehlerstellen ab-

schieben, wo diese dann nach B weiterdiffundieren (Abb. 6, 3). An der Berührungsfläche von A und AB haben wir aber jetzt einen Überschuß von A, so daß es hier zu einer neuen Reaktion unter Entstehung von  $A_2B$  kommen kann, aber nur dann, wenn die Bildungsbedingungen es gestatten (Abb. 6, 4). Bei weiterer Reaktion wird sich dann je nach dem Mischungsverhältnis und den Diffusionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Verbindungen die eine oder andere allein oder hauptsächlich entwickeln.

Wie Dyckerhoff (39) feststellen konnte, entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von  $CaO$  und  $Al_2O_3$ , aus dem vier Verbindungen sich zu bilden vermögen, und zwar  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ ,  $CaO \cdot Al_2O_3$  und  $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ , stets das Monocalciumaluminat, ganz gleich, in welchem Mischungsverhältnis man arbeitet. Grube und Truckess (8) konnten es wahrscheinlich machen, daß im System  $BaCO_3 - SiO_2$  zuerst das Metasilicat auftritt. Weiterhin glaubt Konarzewski (28), daß beim Erhitzen von  $CaCO_3 + Fe_2O_3$  das primäre Reaktionsprodukt die Verbindung  $CaO \cdot Fe_2O_3$  ist, auch wenn man im Mischungsverhältnis der Verbindung  $2CaO \cdot Fe_2O_3$  die Erhitzung vornimmt. Alle diese Angaben sind aber zunächst rein qualitativer Art und können noch nicht als vollgültiger Beweis der obigen Behauptungen dienen. Als einzige bisher genauer untersuchte Reaktion nach dieser Richtung ist die zwischen  $CaO$  bzw.  $CaCO_3$  und  $SiO_2$  zu werten. Diese, die zu vier Verbindungen,  $3CaO \cdot SiO_2$ ,  $2CaO \cdot SiO_2$ ,  $3CaO \cdot 2SiO_2$  und  $CaO \cdot SiO_2$ , führen kann, ist schon recht oft Gegenstand der Untersuchungen gewesen, von denen hier außer der älteren Arbeit von Dyckerhoff (39) nur die neuesten und wichtigsten von Carlson (5), Ehrenberg (6), Weyer (37), Nagai (32), Konarzewski (28), Hild und Trömel (19) und Jander und Hoffmann (27) erwähnt werden sollen. Wenn sich auch in einigen Punkten die Versuchsergebnisse der genannten Forscher noch widersprechen, so dürfte doch aus den Versuchen von Dyckerhoff, Hild und Trömel, teilweise auch von Weyer, aber ganz besonders aus den quantitativen Untersuchungen von Jander und Hoffmann klar hervorgehen, daß beim normalen Arbeiten als Primärprodukt das Calciumorthosilicat gebildet wird, einerlei, in welchem Mischungsverhältnis man arbeitet. Hild und Trömel konnten weiterhin konstatieren, daß auch bei Wahl verschiedener Ausgangsstoffe, wie Quarz oder gefällte Kieselsäure, Calciumcarbonat oder Calciumoxyd, das Calciumorthosilicat das primäre Reaktionsprodukt ist. Die gleichen Forscher stellten aber dann noch fest, daß der Reaktionsverlauf in besonders gelagerten Fällen, und zwar, wenn man  $CaCO_3$  mit Kieselsäuregel in Wasser schüttelt und das Gemisch zur Trockne eindampft, ein anderer sein kann. Die Reaktion verläuft dann bei  $1000^\circ$  im Mischungsverhältnis 1:1 äußerst rasch, wobei am Schluß der Umsetzung der gebildete Wollastonit,  $CaSiO_3$ , nicht in der bei  $1000^\circ$  stabilen  $\beta$ -Modifikation, sondern in der erst oberhalb  $1200^\circ$  stabilen  $\alpha$ -Form vorliegt. Und für die Bildung von Zwischenprodukten sind nach dieser Zeit keine Anzeichen vorhanden. Hieraus erkennt man schon, daß eine Veränderung des primären Reaktionsproduktes nicht durch Veränderung des Mischungsverhältnisses der Ausgangskomponenten, ebenso auch weniger durch verschiedene Temperatur, sondern hauptsächlich durch verschiedene Herstellungsart der Ausgangsmaterialien eintreten kann. Und das ist aus den oben auseinandergesetzten theoretischen Betrachtungen ohne weiteres verständlich.

Von weiterem großen Interesse ist die Frage, wie der allgemeine Reaktionsverlauf bei der Möglichkeit der Bildung mehrerer Verbindungen nach dem Ent-

stehen des primären Reaktionsproduktes ist. Hierüber liegt eine quantitative Untersuchung aus dem Würzburger Institut bei dem System  $CaO - SiO_2$ , vor (27). E. Hoffmann erhitzte  $CaCO_3$  und gefällte Kieselsäure in verschiedenem molaren Mischungsverhältnis auf  $1000$  und  $1200^\circ$  und entnahm nach verschiedenen Zeiten Proben, die nach einem von Jander und Hoffmann (40) ermittelten Verfahren auf noch unreaktiertes  $CaO$  und  $SiO_2$ , gebildete  $3CaO \cdot SiO_2$ ,  $2CaO \cdot SiO_2$ ,  $3CaO \cdot 2SiO_2$  und  $CaO \cdot SiO_2$  analysiert wurden. Dabei ergab sich folgendes: Arbeitet man mit einem Überschuß von  $CaO$  (molares Mischungsverhältnis  $CaO : SiO_2 = 3 : 1$  oder  $4 : 1$ ), so bleibt, wie zu erwarten, das zuerst entstehende  $2CaO \cdot SiO_2$  das Hauptprodukt. Alle anderen Verbindungen treten nur in ganz untergeordneter Menge oder gar nicht auf. Anders liegen aber die Verhältnisse beim Erhitzen eines Gemenges im Mischungsverhältnis 1:1. Hier bildet sich zwar auch zuerst in erheblichem Maße das Orthosilicat. Nach einer bestimmten Zeit, deren Dauer natürlich je nach Herstellungsart der Ausgangskomponenten verschieden ist, nimmt es aber wieder ab,

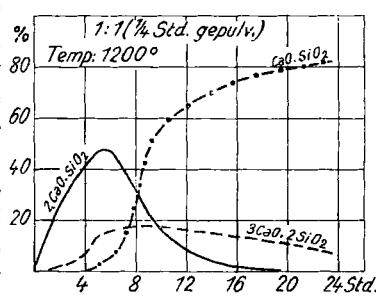


Abb. 7.

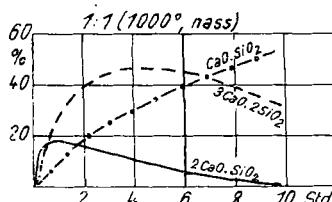


Abb. 8.

wie man aus Abb. 7, in der der Prozentgehalt der einzelnen Verbindungen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist, erkennen kann. Dafür entsteht zunächst die Verbindung  $3CaO \cdot 2SiO_2$  und dann erst der dem Mischungsverhältnis entsprechende Wollastonit. Das gleiche Bild findet man, wenn man  $SiO_2$  im Überschuß verwendet oder wenn man die Durchmischung der Ausgangsmaterialien durch verschiedene langes Pulvern verändert.

Der Verlauf wird aber ein anderer, wenn man durch die Masse Wasserdampf durchleitet. Es tritt zwar am Anfang das Orthosilicat auf, aber in ganz wesentlich geringerer Menge. Außerdem ist bei der angewandten Analysenmethode nicht mehr feststellbar, ob es ausschließlich das Primärprodukt ist. Dafür findet man, wie aus Abb. 8 ohne weiteres hervorgeht, die Verbindung  $3CaO \cdot 2SiO_2$  in wesentlich größerem Maße. Und auch der Wollastonit entsteht früher. Andere Arbeitsweise kann also auch anderen Reaktionsverlauf bedingen.

Wir sehen aus alledem, daß sich das Bild, das wir uns von einer Reaktion im festen Zustande beim Auftreten mehrerer Verbindungen gemacht haben, zu Recht besteht. Bei der Reaktion zwischen  $CaO$  und  $SiO_2$  können wir aber noch weiter gehen und den Mechanismus der Umsetzung schematisch schon recht genau wiedergeben, wobei wir der Überzeugung sind, daß wir die hier gefundenen Tatsachen verallgemeinern können. An der Berührungsfläche eines  $CaO$ -Kristalls mit einem  $SiO_2$ -Korn bildet sich beim normalen Arbeiten zunächst über die amorphe Reaktionshaut eine dünne Kristallhaut von Orthosilicat (siehe Abb. 9, 1). Damit weitere Reaktion eintreten kann, muß  $CaO$ , das, wie eine Reihe von Tatsachen ergeben hat, beweglicher ist als  $SiO_2$ , durch das  $2CaO \cdot SiO_2$  hindurchdiffundieren (in der Abb. durch die Pfeile angedeutet). Solange noch ein großer Überschuß von freiem  $CaO$  vorhanden ist, geht diese Diffusion so

schnell vor sich, daß es an der Grenzfläche Orthosilikat—Kieselsäure nicht oder nur im geringen Maße zur Bildung einer niedriger basischen Verbindung kommen kann. Solange die Temperatur nicht oberhalb  $1300^{\circ}$  ist, kann es auch an der Grenzfläche  $\text{CaO}—2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  kaum zur Bildung der höchstbasischen Verbindung  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  kommen, weil deren Bildungsbedingungen äußerst schlecht sind. So kommt dann ein Bild heraus, wie es in Abb. 9, 2 gezeichnet ist. Ist aber kein Überschuß von  $\text{CaO}$  vorhanden, dann verarmt bald an der Grenzfläche Orthosilikat—Kieselsäure der freie Kalk, und die Bildungsmöglichkeit von  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ist ge-

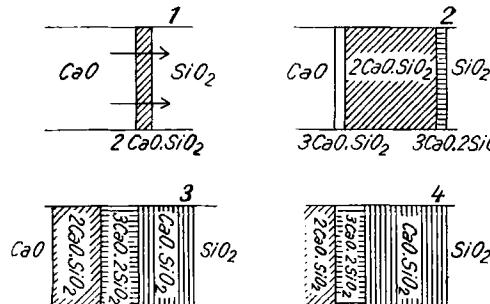


Abb. 9.

geben (siehe Abb. 9, 3). Wenn dann aller freier Kalk verschwunden ist, dann nimmt durch Diffusion von  $\text{CaO}$  aus dem Orthosilikat in Richtung über das  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  zum  $\text{SiO}_2$  das erste immer mehr und mehr ab. Dasselbe geschieht schließlich auch mit dem  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  für den Fall, daß freies  $\text{SiO}_2$  noch vorhanden ist (Abb. 9, 4), wobei dann zum Schluß nur noch Wollastonit übrigbleibt.

Mit dieser Untersuchung sind wir über den allgemeinen Reaktionsverlauf ein recht gutes Stück vorwärtsgekommen, und die Grundlagen sind damit sichergestellt. Man muß sich aber im klaren sein, daß noch sehr viele Fragen offen bleiben müßten. So ist noch in keiner Weise geklärt, warum gerade im allgemeinen eine bestimmte Verbindung als Primärprodukt sich bildet oder warum bei besonderer Arbeitsweise der Reaktionsverlauf ein anderer ist. Hier muß erst einmal weiteres Material zusammengetragen werden, ehe man sich ein abschließendes Urteil wird erlauben dürfen.

#### Literatur.

##### I. Zusammenstellung der seit 1930 erschienenen Arbeiten über Reaktionen im festen Zustande (alphabetisch geordnet).

(1) J. E. Adadurov u. Mitarbeiter, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.) 5, 149, 157, 897 [1932]; Chem. J. Ser. W. J. phys.

- Chem. (russ.) 3, 507 [1932]. — (2) H. S. Booth u. R. Ward, Journ. physical Chem. 36, 961 [1932]. — (3) L. Brownmiller u. R. H. Bogue, Amer. Journ. Science [SILLIMAN] (5) 20, 241 [1930]; Concrete 38, Nr. 2, S. 85 [1931]. — (4) F. Buschendorf, Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 297 [1931]; Fortschr. d. Mineral., Krystallogr., Petrogr. 16, 51 [1931]. — (5) E. T. Carlson, Rock Prod. 34, Nr. 25, S. 52 [1931]; Bur. Stand. Journ. Res. 7, 893 [1931]. — (6) H. Ehrenberg, Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 421 [1931]. — (7) H. Ehrenberg, Ztschr. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1932, 129. — (8) G. Grube u. R. Truckseß, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 75 [1931]. — (9) J. Guillissen u. P. van Rysselberghe, Trans. Amer. elektrochem. Soc. 59, 11 Seit. Sep.; C. B. 1931, I, 3664. — (10) A. Guttmann u. F. Gille, Zement 22, 204, 383, 402 [1933]. — (11) H. Hauptmann u. I. Novak, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 365 [1932]. — (12) J. A. Hedvall, Ztschr. Elektrochem. 36, 853 [1930]. — (13) J. A. Hedvall u. P. Sjömann, ebenda 37, 130 [1931]. — (14) J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindenkrantz u. L. Nelson, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 197, 399 [1931]. — (15) J. A. Hedvall, diese Ztschr. 44, 781 [1931]. — (16) J. A. Hedvall u. F. Ilander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 373 [1932]. — (17) J. A. Hedvall u. T. Nilson, ebenda 205, 425 [1932]. — (18) K. Hild, Ztschr. physikal. Chem. 161, 305 [1932]. — (19) K. Hild u. G. Trömel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 215, 333 [1933]. — (20) S. Holgersson u. Mitarb., ebenda 192, 123 [1930]; 198, 69, [1931]; 204, 378, 382 [1932]. — (21) G. Hüttig, H. Radler u. H. Kittel, Ztschr. Elektrochem. 38, 442 [1932]. — (22) G. Hüttig u. H. Kittel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 210, 26 [1933]; 212, 209 [1933]; 217, 22 [1934]. — (23) W. Jander u. Mitarb., ebenda 192, 285, 295 [1930]; 199, 165, 305 [1931]; 207, 289 [1932]; diese Ztschr. 43, 1057 [1930]; 44, 869 [1931]. — (24) W. Jander u. H. Frey, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 196, 321 [1931]. — (25) W. Jander u. E. Hoffmann, ebenda 200, 246 [1931]; 202, 135 [1931]. — (26) W. Jander u. W. Scheele, ebenda 214, 55 [1933]. — (27) W. Jander u. E. Hoffmann, unveröffentlicht, erscheint demnächst in der Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ref. eines Vortr. in dieser Ztschr. 46, 388 [1933]. — (28) J. Konarzewski, Roczniki Chemji 11, 607 [1931]; Przemysl Chemiczny 16, 165 [1932]. — (29) S. Kondo u. T. Yamuchi, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 36, 167 B [1933]. — (30) O. Krause u. Mitarb., Ztschr. anorgan. allg. Chem. 203, 120 [1931]; Ber. Dtsch. keram. Ges. 13, 485 [1932]. — (31) C. Kröger u. E. Fingas, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 213, 12 [1933]. — (32) S. Nagai, ebenda 206, 177 [1932]; 207, 321 [1932]; Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 34, 378, 418, 471 [1931]; 35, 153, 320 [1932]; 36, 264, 326 [1933]. — (33) K. Spangenberg, Zement 20, 94 [1931]. — (34) G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1930, 227. — (35) N. W. Taylor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 9, 241 [1930]. — (36) J. Weyer, Diss. Kiel 1930. — (37) J. Weyer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 209, 409 [1932].

#### II. Außerdem hier noch zitierte Arbeiten.

- (38) W. Jander, diese Ztschr. 41, 73 [1928]. — (39) W. Dyckerhoff, Diss. Frankfurt, 1925. — (40) W. Jander u. E. Hoffmann, diese Ztschr. 46, 76 [1933]. [A. 35.]

## Gleichgewichtsstudien der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff.

Von Prof. Dr. ERNST TERRES und Dr.-Ing. ERNST SASSE  
Chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 29. März 1934.)

Bei katalytischen Reaktionen mit Ent- und Ver-gasungsgasen sind die darin enthaltenen Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen ein starkes Kontaktgift. So leicht der Schwefelwasserstoff aus diesen Gasen quantitativ mit Gasreinigungsmasse beseitigt werden kann, so schwer ist es, den Gehalt an Schwefelkohlenstoff auf ein Minimum herabzudrücken. Es liegt deshalb der Gedanke nahe, den im Schwefelkohlenstoff gebundenen Schwefel durch katalytische Reaktionen in absorbierbaren Schwefelwasserstoff überzuführen. Hierfür kommen besonders zwei Reaktionen in Betracht: Die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf



<sup>1)</sup> Terres u. Wesemann, diese Ztschr. 45, 795 [1932].

und diejenige mit Wasserstoff, die in verschiedener Weise erfolgen kann.

Es liegt eine große Anzahl Arbeiten vor, in denen die Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Wasserstoff untersucht wird. Die älteren Arbeiten seien hier nur als Anmerkung<sup>2)</sup> zitiert, da sie sich mit Gleichgewichtsmessungen, welche den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bilden, nicht befassen. Wichtig sind dagegen hier die Untersuchungen von Franz Fischer<sup>3)</sup>, welcher die Brauchbarkeit verschiedener Katalysatoren prüft. Neumann und Altmann<sup>4)</sup> haben gleichfalls versucht, durch die Wahl geeigneter Kontaktmittel einen möglichst großen Umsatz zu erzielen. Die Resultate beider Arbeiten werden größtenteils durch die Veröffentlichung von Bunte und Lorenz<sup>5)</sup> bestätigt. Nach Neumann kann