

## Elementarvorgänge bei der Bildung von Metalloxyd aus Metall und Sauerstoff sowie bei verwandten Reaktionen<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. CARL WAGNER.

(Eingeg. 1. Juli 1936.)

Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

### 1. Grunderscheinungen.

Aus der allgemeinen Erscheinungsgruppe „Korrosion der Metalle“ sei ein Bericht über den Sonderfall der Korrosion durch Sauerstoff und andere Gase bei höheren Temperaturen gegeben. Um zu einem tieferen Verständnis der oft verwickelten Einzelercheinungen zu gelangen, fragen wir in erster Linie nach den „Elementarvorgängen“, aus denen sich dann auch kompliziertere Erscheinungen aufbauen lassen.

Wird Metall in einer Atmosphäre von Sauerstoff (oder Halogen oder Schwefel) erhitzt, so findet i. allg. an der Oberfläche Verbindungsbildung statt (Anlaufvorgang). Durch das Reaktionsprodukt an der Metalloberfläche werden die Reaktionsteilnehmer räumlich voneinander getrennt, und hierdurch ist eine Reihe von Besonderheiten bedingt, wie sie auch sonst bei Reaktionen zwischen festen Stoffen auftreten (vgl. Abschnitt 6).

Nach *N. B. Pilling* und *R. E. Bedworth*<sup>2)</sup> können zwei Grunderscheinungen unterschieden werden:

A. Das Volumen der gebildeten Metallverbindung ist kleiner als das Volumen des ursprünglichen Metalls. In diesem Falle entsteht eine poröse Schicht von Metalloxyd. Durch die Poren gelangt der Sauerstoff aus der Gasphase verzögert, aber nicht grundsätzlich gehemmt an die Metalloberfläche. Fälle dieser Art sollen in diesem Bericht nicht näher besprochen werden<sup>3)</sup>. Beispiel: Alkalimetall oder Erdalkalimetall + O<sub>2</sub>.

B. Das Volumen des gebildeten Metalloxyds ist größer als das Volumen des ursprünglichen Metalls. In diesem Falle entsteht nach einer gewissen Induktionszeit eine Schutzschicht aus Metalloxyd, die praktisch frei von eigentlichen Poren ist. Beispiele: Schwermetalle + O<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub> oder S.

Auch bei Fall B ist die Schutzwirkung der gebildeten Schicht nicht vollständig, sondern es findet stets noch eine gewisse Diffusion in der festen Schutzschicht statt, so daß deren Bildung weiter fortschreitet. Allgemein können folgende Einzelschritte der Reaktion unterschieden werden, wie im einzelnen für die Reaktion Metall + Sauerstoff → Metalloxyd angegeben wird.

I. Chemische Reaktion an der äußeren Grenzfläche der Oxydschicht: Übergang des Sauerstoffs aus der Gasphase in die Metalloxydschicht.

II. Diffusion innerhalb der Oxydschicht<sup>4)</sup>.

- a) Wanderung des Sauerstoffs von außen nach innen.
- b) Wanderung des Metalls von innen nach außen.

III. Chemische Reaktion an der inneren Grenzfläche der Oxydschicht: Übergang des Metalls aus der Metallphase in die Metalloxydschicht.

Entsprechendes gilt für die Reaktion Metall + Halogen bzw. Schwefel. In einer Reihe von Systemen bilden sich auch Metallverbindungen verschiedener Wertigkeitsstufen, die aber hier nicht behandelt werden sollen; eine zusammenfassende Darstellung haben kürzlich *K. Fischbeck* und *F. Salzer*<sup>5)</sup> gegeben. In den folgenden Abschnitten werden vorzugsweise Systeme mit nur einer einzigen Verbindungsstufe betrachtet.

### 2. Formales Zeitgesetz.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional der Dicke der Schutzschicht.

Von den drei hintereinandergeschalteten Einzelschritten ist allgemein der langsamste zeitbestimmend<sup>6)</sup>. Bei größeren Schichtdicken wird naturgemäß die Diffusion immer mehr verlangsamt, und es wird daher experimentell sehr häufig dieser Vorgang allein gemessen (s. u.). Gerade in letzter Zeit sind jedoch auch Vorgänge bekanntgeworden, bei denen die chemischen Reaktionen I oder III zeitbestimmend sind. *H. Reinhold* und *H. Seidel*<sup>7)</sup> haben gefunden, daß bei der Bildung von Silbersulfid aus Silber und Schwefelwasserstoff Teilreaktion I zeitbestimmend ist, während Teilreaktion III für die Bildung von Silbertellurid aus Silber und Tellur maßgebend ist. Nach einer Arbeit von *K. Fischbeck*, *L. Neundeubel* und *F. Salzer*<sup>8)</sup> ist bei der Oxydation von Eisen durch Kohlendioxyd teilweise Teilreaktion III bestimmend, wie u. a. aus der Verschiedenheit der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit im  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Gebiet des Eisens geschlossen wurde.

Falls die Diffusion allein zeitbestimmend ist, gilt ohne sonstige Komplikationen ein sehr einfaches Zeitgesetz, das zuerst von *G. Tammann*<sup>9)</sup> sowie von *Pilling* und *Bedworth*<sup>10)</sup> abgeleitet und seither vielfach experimentell belegt worden ist. Bei konstanten Partialdrucken der Gasphase wird die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Dicke  $\xi$  der Oxydschicht angenommen. Als Maß der Geschwindigkeit kann die Zunahme der Dicke pro Zeiteinheit gewählt werden, so daß zu setzen ist:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k'}{\xi} \quad (1)$$

( $t$  = Reaktionszeit,  $k'$  eine Konstante.) In integrierter Form gilt:

$$\xi^2 = 2k't \quad (2)$$

*Tammann* und Mitarbeiter haben die jeweilige Schichtdicke durch Beobachtung der sog. Anlauffarben bestimmt. (Berechnung analog den Farben dünner Blättchen als Interferenzerscheinung.) *Pilling* und *Bedworth* haben für größere Schichtdicken die Gewichtszunahme als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt.

Das Zeitgesetz (1) bzw. (2) wird jedoch nicht in allen Fällen bestätigt gefunden, in denen seine Gültigkeit entsprechend den obigen Voraussetzungen (rascher Verlauf der Vorgänge an den Phasengrenzflächen) zu erwarten wäre.

<sup>5)</sup> Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltech. **14**, 733 [1935]; vgl. auch *K. Fischbeck*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 316 [1935].

<sup>6)</sup> Allgemeine Diskussion bei *K. Fischbeck*, ebenda.

<sup>7)</sup> Ebenda **41**, 499 [1935].

<sup>8)</sup> Ebenda **40**, 517 [1934].

<sup>9)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **111**, 78 [1920]. <sup>10)</sup> Vgl. Fußnote 2.

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Sitzung des Bezirksvereins Oberrhein des V.D.Ch. und der Karlsruher Chemischen Gesellschaft am 27. 4. 1936.

<sup>2)</sup> J. Inst. Metals **29**, 529 [1933]. Die oben formulierte Unterteilung gilt nicht vollkommen scharf, sondern nur im Sinne einer Regel mit gewissen Ausnahmefällen.

<sup>3)</sup> Über die Einzelschritte bei Reaktion zwischen Lithium und Stickstoff findet sich eine ausführliche Diskussion bei *W. Frankenburger*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32**, 481 [1926].

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu besonders Abschn. 3, Abb. 1.

Abweichungen entstehen allgemein durch räumlich<sup>11)</sup> oder zeitlich veränderliche Diffusionsbedingungen. Hierfür kommen folgende Punkte in Frage:

1. Entstehung von Rissen bei größeren Dicken der Oxydschicht. (Vgl. u. a. *Pilling* und *Bedworth*.)

2. Primäre Bildung von instabilen Oxydschichten, die zunächst eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit ermöglichen. Allmählich erfolgt jedoch Umwandlung bzw. Bildung stabilerer Zustände mit geringerer Diffusionsdurchlässigkeit. Infolgedessen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich stärker mit wachsender Zeit ab, als Zeitgesetz (1) entspricht.

Qualitativ kann ein Reaktionsverlauf erwartet werden, wie er durch die sog. exponentielle Anlaufformel von *G. Tammann* und *W. Köster*<sup>12)</sup> dargestellt wird.

Im einzelnen kann die Instabilität der primären Oxydschicht verschiedene Ursachen haben:

a) Gitterstörungen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts oder sehr feindisperses Kristallgefüge. Rekristallisationserscheinungen sind u. a. von *V. Kohlschütter* und *E. Krähenbühl*<sup>13)</sup> bei dem analogen Vorgang der Reaktion Silber + Halogen beobachtet worden.

b) Bildung instabiler Kristallmodifikationen, die erst bei größeren Schichtdicken in die stabilen Modifikationen übergehen. Beobachtungen dieser Art sind bei der Oxydation von Zink durch *G. J. Finch* und *A. G. Quarrell*<sup>14)</sup> und bei der Oxydation von Aluminium durch *A. Steinheil*<sup>15)</sup> beschrieben worden. Durch die letztgenannte Beobachtung könnte vielleicht auch der Befund von *Pilling* und *Bedworth* zu deuten sein, daß die Oxydation von Aluminium bei 600° nach einer gewissen Induktionszeit praktisch vollständig zum Stillstand kommt.

c) Wenn mehrere Oxydationsstufen auftreten können, wie Cu<sub>2</sub>O und CuO, entsteht zunächst nur das niedere Oxyd (Cu<sub>2</sub>O). Maßgebend für die Diffusionsgeschwindigkeit ist also zunächst das Konzentrationsgefälle zwischen Kupferoxydul im Gleichgewicht mit Sauerstoff von Atmosphärendruck einerseits und Kupferoxydul im Gleichgewicht mit Kupfermetall andererseits. Erst wenn größere Schichtdicken gebildet sind, kommt es zur Bildung der CuO-Phase, die bei tieferen Temperaturen (z. B. 260°) mit Sauerstoff von Atmosphärendruck stabil ist. Sodann ist für die Diffusionsgeschwindigkeit nur noch ein wesentlich kleineres Konzentrationsgefälle maßgebend (Kupferoxydul im Gleichgewicht mit CuO mit einem Sauerstoffgleichgewichtsdruck weit unter 1 at einerseits gegen Kupferoxydul im Gleichgewicht mit Kupfermetall andererseits).

### 3. Ionen und Elektronen als diffundierende Elementarteilchen.

Von *C. Wagner*<sup>16)</sup> wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, daß nicht neutrale Atome, sondern Ionen und Elektronen diffundieren<sup>17)</sup>. Solange insgesamt kein elektrischer Strom fließt, müssen natürlich auch insgesamt äquivalente Mengen von positiven und negativen Ladungsträgern jeweils durch einen Querschnitt hindurchgehen. In der gebildeten Metallverbindung (Anlaufschicht) wandern

also entweder positiv geladene Metallionen + Elektronen in gleicher Richtung oder unter Umständen auch negativ geladene Metalloidionen (O<sup>=</sup>, Cl<sup>-</sup>, S<sup>=</sup>) und Elektronen in entgegengesetzten Richtungen (vgl. Abb. 1). Auch bei ver-

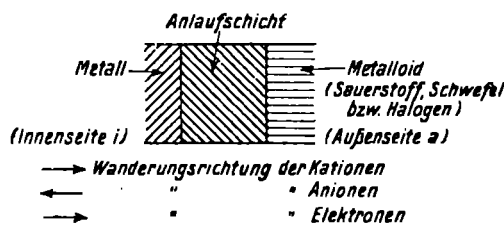


Abb. 1. Querschnitt durch eine Anlaufschicht.

schiedener Beweglichkeit wird die Äquivalenz von positiven und negativen Ladungsträgern durch ein entsprechendes Diffusionspotential automatisch hergestellt, analog wie bei der Diffusion von Salzsäure (H<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>) in wässriger Lösung. Die wichtigste quantitative Folgerung lautet: Die Reaktionsgeschwindigkeit kann vorausberechnet werden, wenn die Affinität der Reaktion, elektrische Gesamtleitfähigkeit der gebildeten Schutzschicht sowie die relativen Leitfähigkeitsanteile für Ionen und Elektronen bekannt sind. Quantitative Prüfungen mit zufriedenstellender Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch wurden für folgende Reaktionen ausgeführt:

1.  $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$  (*C. Wagner*<sup>18)</sup>),
2.  $2\text{Ag} + \text{S} = \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  (*C. Wagner*<sup>18)</sup>, *H. Reinhold* u. *H. Seidel*<sup>19)</sup>),
3.  $2\text{Ag} + \text{S} = \beta\text{-Ag}_2\text{S}$  (*H. Reinhold* u. *H. Möhring*<sup>20)</sup>),
4.  $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{J}_2 = \text{CuJ}$  (*K. Nagel* u. *C. Wagner*<sup>21)</sup>),
5.  $\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Br}_2 = \text{AgBr}$  (*C. Wagner*<sup>22)</sup>).

Bei allen diesen Reaktionen handelt es sich im wesentlichen um eine Diffusion von Kationen und Elektronen, also (bruttomäßig) wandert Metall von innen nach außen (vgl. Abb. 1). Die Anionen (mit dem größeren Ionenradius) bewegen sich praktisch nicht, wie übereinstimmend aus Überführungsmessungen, vor allem von *C. Tubandt* und Mitarbeitern, sowie aus Diffusionsmessungen folgt<sup>23)</sup>. Die

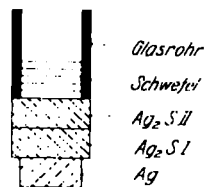


Abb. 2. Reaktion  $2\text{Ag} + \text{S} = \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . Temperatur 220°. Höhe der Ag<sub>2</sub>S-Zylinder I + II: 0,65 cm. Wirksamer Querschnitt 0,12 cm<sup>2</sup>. Gewichtsänderungen nach 1 h Versuchszeit:

Ag: -108 mg; Ag<sub>2</sub>S I: + 2 mg; Ag<sub>2</sub>S II: + 126 mg. Silber wandert aus der Metallphase von unten nach oben. Ag<sub>2</sub>S-Zylinder I dient im wesentlichen als Durchgangsstation. An der oberen Grenze des Ag<sub>2</sub>S-Zylinders II erfolgt die Neubildung von Silbersulfid, indem ein deutlich sichtbarer Ag<sub>2</sub>S-Pfropf 1—2 mm in das Glasrohr hineinwächst.

Wanderung des Metalls bei der Reaktion  $2\text{Ag} + \text{S} = \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  kann unmittelbar durch die in Abb. 2 wiedergegebene Versuchsanordnung von *C. Wagner*<sup>24)</sup> gezeigt werden. Versuche gleicher Art haben *K. Fischbeck*<sup>25)</sup> sowie *C. Tubandt*, *H. Reinhold* und *A. Neumann*<sup>26)</sup> an anderen Systemen ausgeführt.

<sup>18)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B 21, 25 [1933].

<sup>19)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 499 [1935].

<sup>20)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. 28, 178 [1935].

<sup>21)</sup> Ebenda, Abt. B. 25, 71 [1934].

<sup>22)</sup> Ebenda, Abt. B. 32, 447 [1936].

<sup>23)</sup> Vgl. *C. Tubandt*, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 12, Teil 1, S. 403 ff, 458 ff. Leipzig 1933.

<sup>24)</sup> Z. Metallkunde 24, 313 [1932].

<sup>25)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 228 [1933].

<sup>26)</sup> Loc. cit.

<sup>11)</sup> *K. Fischbeck*, Z. anorg. allg. Chem. 165, 46 [1927].

<sup>12)</sup> Ebenda 123, 196 [1923]. Die Schichtdicke wird als lineare Funktion des Logarithmus der Reaktionszeit gefunden. Eine theoretische Begründung fehlt.

<sup>13)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 29, 570 [1923].

<sup>14)</sup> *G. J. Finch* u. *A. G. Quarrell*, Nature 131, 877 [1933]; Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 141, 398 [1933]; Proc. phys. Soc. 46, 148 [1934].

<sup>15)</sup> *A. Steinheil*, Ann. Physik [5] 19, 465 [1934].

<sup>16)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B 21, 25 [1933]. Vgl. auch *W. Schottky*, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 14, Heft 2, S. 1 [1935].

<sup>17)</sup> Die elektrochemische Theorie der Korrosion in Lösungen wird somit ergänzt durch eine gleichfalls elektrochemische Theorie der Metallkorrosion durch Gase bei höheren Temperaturen.

#### 4. Elementarvorgänge der Ionen- und Elektronenwanderung.

Zu einer tieferen Einsicht gelangen wir durch die Frage nach den Elementarvorgängen bei der Ionen- und Elektronenwanderung sowie durch die Frage nach Größe und Art des Konzentrationsgefälles innerhalb der Diffusionsschicht. Allgemein läßt sich sagen: Platzwechselvorgänge von Ionen und Elektronen sind durchweg mit Störungen der strengen gittermäßigen Ordnung verknüpft.

Auf die allgemeine Bedeutung von Kristallbaufehlern, insbes. auch von inneren Oberflächen an Spalten und Rissen, hat besonders *A. Smekal*<sup>27)</sup> hingewiesen. Wir beschränken uns hier jedoch absichtlich auf das Gebiet höherer Temperaturen, wo praktisch nur Fehlordnungszustände innerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts<sup>28)</sup> maßgebend sind. Derartige Fehlordnungszustände finden sich sowohl in reinen Verbindungen als auch besonders in Verbindungen mit Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung (Metallüberschuß, Metalldefizit).

##### a) Ionenbewegung in Ionenverbindungen mit ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung.

Wir besprechen zunächst Silberbromid als Beispiel eines typischen Ionenleiters. Nach den Untersuchungen von *C. Tubandt* und *S. Eggert*<sup>29)</sup> ist die Leitfähigkeit ganz überwiegend durch die Bewegung von Kationen bedingt. *J. Frenkel*<sup>30)</sup> hat hierfür folgendes Bild<sup>31)</sup> gegeben.

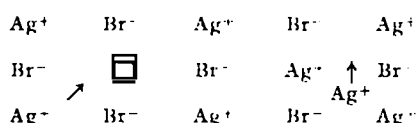


Abb. 3. Fehlordnung und Ionenwanderung im reinen Silberbromid nach *Frenkel*.

Im inneren thermodynamischen Gleichgewicht haben einige Silberionen ihre regulären Plätze verlassen und sind statt dessen an anderen Stellen zwischen den sonstigen Gitterbestandteilen auf sog. Zwischengitterplätzen eingebaut (vgl. Abb. 3). Dann ist eine Silberionenleitung möglich, und zwar einmal durch die Bewegung der Silberionen von einem Zwischengitterplatz auf den nächsten, zum anderen aber auch durch Nachrücken benachbarter Ionen auf die vorhandenen Leerstellen (Symbol: □ in Abb. 3 und 4).

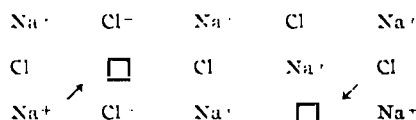


Abb. 4. Fehlordnung und Ionenwanderung im reinen Natriumchlorid nach *Schottky*.

Für Alkalihalogenide hat *Schottky*<sup>32)</sup> neuerdings ein anderes Modell entwickelt (vgl. Abb. 4). Da bei gleich großen positiv und negativ geladenen Ionen ein Einbau auf Zwischengitterplätze im Steinsalzgitter aus räumlichen und energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich ist, wird statt dessen angenommen, daß bei höherer Temperatur Alkali- und Halogenionen in gleicher Zahl ihre normalen Plätze

unter Ausbildung von Leerstellen verlassen und an die äußere Oberfläche abwandern, wo eine Erweiterung des normalen Alkalichloridgitters stattfinden kann. Ein Platzwechsel ist dann wieder durch Nachrücken benachbarter Ionen auf Leerstellen möglich. In Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert dieses Modell größenordnungsmäßig gleiche Anteile für die Leitung durch positive und negative Ionen. Infolge verschiedener Beweglichkeiten der Einzelionen sind jedoch auch gewisse individuelle Unterschiede anzunehmen.

Extreme Fehlordnungszustände sind in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>J und analogen Verbindungen vorhanden. In diesen Kristallen liegt nach den Röntgenuntersuchungen von *L. W. Strock*<sup>33)</sup> sowie *P. Rahlfs*<sup>34)</sup> ein geordnetes Anionengitter vor, während die Kationen unregelmäßig auf die größten Lücken zwischen den Anionen verteilt sind.

##### b) Ionenbewegung in Ionenverbindungen mit Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung.

Außer den inneren Fehlordnungsgleichgewichten im Sinne von *Frenkel* und *Schottky* sind weitere Ordnungsstörungen zu erwarten, wenn kristallisierte chemische Verbindungen Abweichungen von der normalen ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung haben. Zum Beispiel existiert die Verbindung der Grundformel FeO bis zu einem Verhältnis Eisen:Sauerstoff = 1:1,09. Der im Überschuß vorhandene Sauerstoff ist nach älterer Beschreibung in fester Lösung vorhanden.

Die hieraus folgenden Fehlordnungszustände lassen sich nach *C. Wagner* und *W. Schottky*<sup>35)</sup> in drei Grundtypen zusammenfassen, wobei zunächst nur die Atom- bzw. Ionschwerpunkte betrachtet werden, während gleichzeitige Ordnungsstörungen der Elektronenverteilung später besprochen werden.

1. Zwischengitterplatztypus. Atome bzw. Ionen des überschüssig vorhandenen Bestandteils sind zwischen die regulären Gitterbausteine eingelagert.

2. Leerstellentypus. Einzelne Gitterplätze des unterschüssig vorhandenen Bestandteils sind leer, während die Gitterplätze des überschüssig vorhandenen Bestandteils sämtlich besetzt sind.

3. Substitutionstypus. Einzelne Atome des einen Bestandteils sind durch Atome des anderen Bestandteils ersetzt.

Aus rein anschaulichen Überlegungen folgt allgemein, daß der Zwischengitterplatztypus nur dann zu erwarten ist, wenn es sich um die Einlagerung verhältnismäßig kleiner Atome bzw. Ionen handelt. Bei Oxyden mit Sauerstoffüberschuß ist daher statt dessen der Leerstellentypus verwirklicht. Bei FeO wurde der Beweis von *Jette* und *Foot*<sup>36)</sup> geführt. Einmal wird pyknometrisch die Dichte, andererseits röntgenographisch das Volumen der Elementarzelle bestimmt. Durch Multiplikation von Dichte und Volumen wird die mittlere Masse der Elementarzelle erhalten. Diese muß in charakteristischer Weise verkleinert sein, falls Leerstellen vorhanden sind. Das Experiment ergab quantitative Übereinstimmung mit einer einfachen modellmäßigen Abzählung. Analoge Verhältnisse liegen nach *Hägg* und Mitarbeitern<sup>37)</sup> bei FeS und FeSe vor.

<sup>27)</sup> Z. techn. Physik 8, 570 [1927]; Handb. d. Physik 24, 2. Aufl., 2. Teil, Kap. 5. Berlin 1934.

<sup>28)</sup> C. Wagner u. W. Schottky, Z. physik. Chem. Abt. B. 11, 163 [1930].

<sup>29)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 110, 196 [1920].

<sup>30)</sup> Z. Physik 35, 652 [1926].

<sup>31)</sup> Vgl. auch die Prüfung durch C. Wagner u. J. Beyer, Z. physik. Chem. Abt. B. 32, 113 [1936].

<sup>32)</sup> W. Schottky, ebenda, Abt. B. 29, 335 [1935]; vgl. hierzu W. Jost, Z. techn. Physik 16, 363 f. [1935]; W. Jost u. G. Nehlep, Z. physik. Chem. Abt. B. 32, 1 [1936].

<sup>33)</sup> Ebenda, Abt. B. 25, 441 [1934]; Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 93, 285 [1936].

<sup>34)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. 31, 157 [1936].

<sup>35)</sup> C. Wagner u. W. Schottky, ebenda, Abt. B. 11, 163 [1930]; vgl. auch G. Hägg, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 91, 114 [1935].

<sup>36)</sup> E. R. Jette u. F. Foot, J. chem. Physics 1, 29 [1933].

<sup>37)</sup> G. Hägg u. J. Sucksdorff, Z. physik. Chem. Abt. B. 22, 444 [1933]; G. Hägg u. A. L. Klingström, ebenda, Abt. B. 22, 453 [1933].

Der Substitutionstypus ist bei den hier betrachteten polaren Verbindungen wenig wahrscheinlich, da die elektrische Ladung der Ionen eine Minordnung im Teilgitter des entgegengesetzt geladenen Bestandteils energetisch sehr ungünstig macht. Hingegen sei erwähnt, daß bei intermetallischen Verbindungen dieser Typus außerordentlich häufig ist.

Auch von Kupferoxydul ist bekannt, daß ein gewisser Sauerstoffüberschuß gegenüber ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung ( $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  g-Atom O pro Mol  $\text{Cu}_2\text{O}$  für 1000° und  $p_{\text{O}_2} = 30$  mm Hg<sup>38)</sup>) aufgenommen werden kann. Aus räumlichen Gründen sind ebenfalls Leerstellen im Kupferionenteilgitter anzunehmen. Hier haben *J. Gundersmann* und *C. Wagner*<sup>39)</sup> nachgewiesen, daß die Ionenleitfähigkeit (bei 1000° etwa 0,05 % der Elektronenleitfähigkeit) gesetzmäßig mit wachsendem Sauerstoffüberschußgehalt entsprechend der erhöhten Zahl von Kupferionenleerstellen zunimmt<sup>40)</sup>. Damit ist unmittelbar die Bedeutung derartiger Fehlordnungszustände für die Bewegung der Ionen gezeigt.

#### c) Elektronenbewegung in Ionenverbindungen mit ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung.

In der Gruppe der hier zu besprechenden Salze und salzartigen Verbindungen (Oxyde, Sulfide) gibt es einzelne Stoffe mit sehr guter Elektronenleitfähigkeit, auch bei tieferen Temperaturen, also von gleichsam metallähnlichem Charakter, z. B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbS}$ .

Es gibt ferner Oxyde, die bei tiefen Temperaturen weitgehend isolieren und die bei hohen Temperaturen eine mäßig gute Elektronenleitfähigkeit unabhängig von kleinen Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung aufweisen, z. B.  $\text{CuO}$ . Auch hier können wir in korpuskularer Deutung<sup>41)</sup> eine „Elektronenfehlordnung“ wie bei den Ionen annehmen. Bei tiefen Temperaturen sind praktisch alle Elektronen im Gitter gebunden. Bei höheren Temperaturen haben sich einzelne Elektronen aus ihren Bindungen entfernt und bewegen sich gleichsam frei im Kristall. Dort, wo die Elektronen fehlen, sind sog. Elektronendefektstellen entstanden, die gleichfalls mit zur Leitfähigkeit beitragen (s. u.).

#### d) Elektronenbewegung in Ionenverbindungen mit Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung.

Bei der Mehrzahl aller salzartigen Verbindungen ist die Elektronenleitung jedoch vorwiegend durch an sich geringfügige Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung bedingt.

*K. Bodecker*<sup>42)</sup> hat bereits im Jahre 1907 gezeigt, daß die Elektronenleitfähigkeit des Kupferjodürs in gesetzmäßiger Weise mit dem Jodüberschuß zunimmt. In den letzten Jahren sind weitere Erscheinungen dieser Art u. a. von *F. Skaupy*, *B. Gudden*, *O. v. Auwers*, *W. Schottky* u. *F. Waibel*, *C. Tubandt* u. *H. Reinhold*, *M. Le Blanc* u. *H. Sack*, *M. Kröger*, *W. P. Jusé* u. *B. W. Kurtschatow*, *W. Meyer*, *R. W. Pohl*, *R. Hilsch*, *E. Mollwo*, *O. Stasiv* beschrieben worden.

<sup>38)</sup> *H. Dünwald* u. *C. Wagner*, ebenda, Abt. B. **22**, 212 [1933]. Vgl. auch *W. P. Jusé* u. *B. W. Kurtschatow*, Physik. Z. Sowjetunion **2**, 453 [1932]; *M. Le Blanc*, *H. Sachse* u. *H. Schöpel*, Ann. Physik [5] **17**, 334 [1933].

<sup>39)</sup> Z. physik. Chem., erscheint demnächst.

<sup>40)</sup> Analog in  $\text{CuI}$ ; vgl. *K. Nagel* u. *C. Wagner*, loc. cit.

<sup>41)</sup> Zur wellenmechanischen Theorie vgl. u. a. *H. A. Wilson*, Proc. Roy. Soc., London **133**, 485, **134**, 277 [1931]; *F. Bloch*, Physik. Z. **32**, 881 [1931]; *R. Peierls*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 11, S. 264 [1932]; *B. Gudden* u. *W. Schottky*, Physik. Z. **36**, 717 [1936]; *F. Hund*, ebenda **36**, 725 [1935].

<sup>42)</sup> *K. Bodecker*, Ann. Physik [4] **22**, 749 [1907], **29**, 566 [1909]; Physik. Z. **9**, 431 [1908], **13**, 1080 [1912].

Besonders eingehende Untersuchungen wurden an den Oxyden ausgeführt. Da die Änderungen der chemischen Zusammensetzungen vielfach nur in außerordentlich kleinen Grenzen liegen, unter 1 oder 0,1 %, wird der Kunstgriff benutzt, primär die Sauerstoffdrucke über den Oxyden zu verändern. Bei höheren Temperaturen (600—1000°) setzt sich der Sauerstoffgehalt des festen Oxyds mit der Gasphase ins Gleichgewicht. Nach den Angaben von *C. Wagner*<sup>43)</sup> lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

1. Die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  fällt mit wachsendem Sauerstoffdruck  $p_{\text{O}_2}$  bei  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ . Für  $\text{ZnO}$  wurde z. B. gefunden:

$$\kappa = \text{const.} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

2. Die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  steigt mit wachsendem Sauerstoffdruck  $p_{\text{O}_2}$  bei  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ . Für  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde z. B. gefunden:

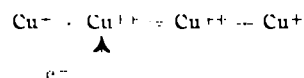
$$\kappa = \text{const.} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}$$

3. Die elektrische Leitfähigkeit ist im wesentlichen unabhängig vom Sauerstoffdruck bei  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wie bereits oben besprochen.

Speziell für die erste Gruppe — Zinkoxyd als Beispiel — ergibt sich folgende Deutung. Zinkoxyd ist bei 600° bereits zum Teil dissoziiert, ein Teil des Sauerstoffs ist an die Gasatmosphäre abgegeben, so daß ein gewisser Überschußgehalt an Metall in fester Lösung in Oxydphase auftritt. Metallatome treten nicht nur als solche auf, sondern mindestens teilweise als positiv geladene Ionen und gleichsam freie Elektronen. Letztere übernehmen den Stromtransport. Je höher also der Sauerstoffdruck ist, desto kleiner ist der Zinküberschußgehalt in Oxyd und desto kleiner ist damit auch die Elektronenkonzentration und Leitfähigkeit.

Bei der zweiten Gruppe ( $\text{Cu}_2\text{O}$  usw.) wird eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffdruck beobachtet. Sauerstoff ist aber ein elektronegatives Element und verbraucht freie Elektronen unter Bildung von Sauerstoffionen. Eine Leitfähigkeitssteigerung bei Sauerstoffaufnahme kann daher nicht auf gleichsam freie Elektronen zurückgeführt werden.

Statt dessen ergibt sich folgendes Bild. Überschüssig hinzukommende Sauerstoffatome entnehmen den normal besetzten Elektronenschalen der regulären Gitterbausteine einzelne Elektronen und bilden dadurch Sauerstoffionen. An Stelle der weggenommenen Elektronen haben wir sog. Elektronendefektstellen, die häufig auch als Löcher bezeichnet werden. Diese können durch einen Nachrückungsmechanismus ganz analog wie Ionenleerstellen einen Elektronentransport vermitteln. Im vorliegenden Fall erscheint es sehr naheliegend, die Elektronendefektstellen speziell mit höherwertigen Metallionen zu identifizieren, die gegenüber ihrer Umgebung ein Elektron zu wenig haben. Im Falle des  $\text{Cu}_2\text{O}$  läßt sich der Leitungsmechanismus daher symbolisch schreiben:



### 5. Elementarvorgänge einzelner Reaktionen.

Aus vorstehenden allgemeinen Sätzen ergeben sich für die Reaktionen zwischen Metall und Sauerstoff (oder Halogen oder Schwefel) folgende Nutzanwendungen, wie an drei charakteristischen Einzelbeispielen gezeigt werden

<sup>43)</sup> *C. Wagner*, Z. physik. Chem. Abt. B. **22**, 181, 195 [1933]; Physik. Z. **36**, 721 [1935]; *H. Dünwald* u. *C. Wagner*, Z. physik. Chem. Abt. B. **17**, 467 [1932], **22**, 212 [1933]; *H. H. v. Baumbach* u. *C. Wagner*, ebenda, Abt. B. **22**, 199 [1933], **24**, 59 [1934]; *H. H. v. Baumbach*, *H. Dünwald* u. *C. Wagner*, ebenda, Abt. B. **22**, 226 [1933]; *C. Wagner* u. *E. Koch*, ebenda, Abt. B. **32**, 439 [1936]. — Über entsprechende Erscheinungen an Alkalihalogeniden vgl. den zusammenfassenden Bericht von *R. Hilsch*, diese Ztschr. **49**, 69 [1936].

soll. Die Einzelbelege sind in zwei Arbeiten von C. Wagner<sup>44)</sup> enthalten.

a) Reaktion:  $\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Br}_2 = \text{AgBr}$  (200–400°).

Silberbromid im Gleichgewicht mit metallischem Silber ist praktisch ganzzahlig stöchiometrisch zusammengesetzt. Als Fehlordnungszustände sind lediglich Silberionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Silberionengitter (in gleicher Zahl) entsprechend Abb. 2 anzunehmen. Wie schon erwähnt, wird praktisch ausschließlich Kationenleitung beobachtet.

Silberbromid im Gleichgewicht mit einer bromhaltigen Atmosphäre hat im wesentlichen die gleiche Leitfähigkeit wie AgBr im Gleichgewicht mit Silber. In der Ionenfehlordnung ist somit auch keine wesentliche Änderung eingetreten. Unter geeigneten Versuchsbedingungen ist jedoch auch eine kleine Erhöhung der Leitfähigkeit von AgBr in Bromdampf zu beobachten. Diese Leitfähigkeitserhöhung ist als Elektronenanteil anzusprechen. Nach den in Abschnitt 4 entwickelten Kriterien enthält somit AgBr in Bromdampf Elektronendefektstellen ( $\text{Ag}^{++}$  oder Br neutral?) entsprechend einem Überschuß an Brom bzw. Defizit an Silber. Gegenüber ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung ist eine kleine Verringerung der Zahl der  $\text{Ag}^+$ -Ionen auf Zwischengitterplätzen und eine gleich große Vermehrung der Zahl der Leerstellen im Silberionengitter anzunehmen.

Bei der Einwirkung von Brom auf Silber findet somit eine Diffusion von Silberionen + Elektronen in Richtung des Silberdefizits nach der Außenseite der AgBr-Schicht statt. Hierbei bestimmt der langsamere Partner (Elektronen) die Geschwindigkeit.

Durch theoretische Untersuchungen kann gezeigt werden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit hier wie sonst für verdünnte Lösungen einfach proportional dem Konzentrationsgefälle zu setzen ist. Ferner kann durch sinngemäße Anwendung des Massenwirkungsgesetzes abgeleitet werden, daß das Silberdefizit proportional der Quadratwurzel aus dem Partialdruck an Brom ( $\text{Br}_2$ ) anzunehmen ist. Folglich ist auch die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus dem Partialdruck an  $\text{Br}_2$  in der Gasphase anzusetzen, wie experimentell bestätigt werden konnte.

b) Reaktion  $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$  (1000°).

Bei der Reaktion zwischen Kupfer und Sauerstoff entsteht unterhalb des Zersetzungsdruckes der  $\text{CuO}$ -Phase ausschließlich die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase, deren Fehlordnungszustände bereits oben besprochen sind. Bei 800–1000° ist bei allen Sauerstoffpartialdrücken des stabilen Existenzbereiches der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase Kupferdefizit (= Kupferionenleerstellen + Elektronendefektstellen) entsprechend Abb. 5 anzunehmen, wie

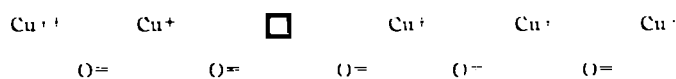


Abb. 5. Fehlordnung in  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit Sauerstoffüberschuß + Kupferdefizit (Leerstellen im Cu-Teilgitter sind durch das Symbol  $\square$  bezeichnet).

aus dem kontinuierlichen Gang der Leitfähigkeit mit zunehmendem Sauerstoffdruck zu schließen ist<sup>45)</sup>. Insbesondere sind Kupferionenleerstellen und Elektronendefektstellen in jeweils gleichen Konzentrationen anzunehmen, wie aus der Druckunabhängigkeit des Verhältnisses von Ionen- zu Elektronenleitfähigkeit ( $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  bei 1000°) zu entnehmen ist.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Kupfer findet somit eine Diffusion von  $\text{Cu}^+$ -Ionen + Elektronen in Rich-

tung des Cu-Defizits auf der Außenseite der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht statt. Hierbei bestimmt wiederum der langsamere Partner — in diesem Falle  $\text{Cu}^+$ -Ionen — die Geschwindigkeit.

c) Reaktion:  $2\text{Ag} + \text{S} = \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  (200°).

Die qualitativen Erscheinungen bei der Bildung von  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  sind bereits oben besprochen worden. Besonders auffallend ist die außerordentlich große Geschwindigkeit der Reaktion (vgl. die Daten zu Abb. 2). Da  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ganz überwiegend Elektronenleitung aufweist<sup>46)</sup>, bestimmt die Beweglichkeit der Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit. Wie bereits in Abschnitt 4a erwähnt, sind die Kationen in ungeordneter Verteilung im  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ -Gitter eingebaut, und damit sind die Vorbedingungen einer relativ hohen Platzwechselgeschwindigkeit gegeben. Die Selbstdiffusionskonstante der Silberionen (abgeleitet aus Messungen der Austauschgeschwindigkeit gegen Kupferionen<sup>47)</sup>) ist daher von derselben Größenordnung wie die Diffusionskonstante in flüssigen Phasen.

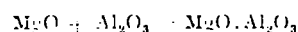
Die besondere Größe der Reaktionsgeschwindigkeit für  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  hat jedoch noch einen besonderen Grund. Für die Geschwindigkeit der Diffusion ist das an sich kleine Konzentrationsgefälle nur von untergeordneter Bedeutung. Ausschlaggebend ist vielmehr ein Diffusionspotential von etwa 0,2 V, und erst unter der Einwirkung des entsprechenden Potentialgefälles erlangen die Silberionen die beobachtete hohe mittlere Geschwindigkeit<sup>48)</sup>.

## 6. Ausblick auf verwandte Reaktionen:

### Bildung von Ionenverbindungen höherer Ordnung (Doppelsalze, Spinelle, Silicate).

Für die Umsetzung von einfachen Ionenverbindungen zu Ionenverbindungen höherer Ordnung (Doppelsalze, Spinelle, Silicate) durch Reaktion im festen Zustand<sup>49)</sup> ergeben sich ganz analoge Vorstellungen wie in den vorangehenden Abschnitten. Vom Verfasser wird die Arbeitshypothese vorgeschlagen<sup>50)</sup>, daß auch hier die Diffusion derjenigen Elementarteilchen maßgebend ist, die auch die elektrische Stromleitung vermitteln. Wie bei der Oxydation der Metalle ist auch hier eine Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus Affinität, Gesamtleitfähigkeit und Überführungszahlen (oder den Selbstdiffusionskonstanten) der beteiligten Ionen möglich. Vorläufige Messungen von E. Koch und C. Wagner über die Bildung von  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$  aus  $\text{AgJ} + \text{HgJ}_2$  ergaben größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

Bei der Spinellbildung:



finden wir z. B. die Schichtenfolge  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Es ist sehr wahrscheinlich, daß hier nur die relativ kleinen Kationen (Ionenradien:  $\text{Mg}^{++}$  0,78 Å,  $\text{Al}^{+++}$  0,57 Å) beweglich sind<sup>51)</sup>, während die größeren Sauerstoffionen (Radius 1,32 Å) praktisch feststehen. Diese Annahme wird zugleich durch die neueren Erfahrungen über den Kristallbau der Spinelle gerechtfertigt (geordnetes kubisch-flächenzentriertes

<sup>44)</sup> C. Wagner, ebenda Abt. B. **21**, 42 [1933], **23**, 469 [1933]; C. Tubandt u. H. Reinhold, ebenda Abt. B. **24**, 22 [1934].

<sup>45)</sup> C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, ebenda, Abt. A. **129**, 69 [1927]; Z. anorg. allg. Chem. **177**, 253 [1928]; W. Jost u. H. Rüter, Z. physik. Chem. Abt. B. **21**, 48 [1933].

<sup>46)</sup> Entsprechend sind die abnorm hohen Diffusionskoeffizienten für den Ausgleich eines Cu-Defizits in  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  nach Messungen von H. Reinhold u. H. Möhring, diese Ztschr. **48**, 709 [1933], zu deuten.

<sup>47)</sup> Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von G. Tamman, ebenda **39**, 869 [1926]; W. Jander, ebenda **41**, 73 [1928], **47**, 235 [1934]; J. A. Hedvall, ebenda **44**, 781 [1931].

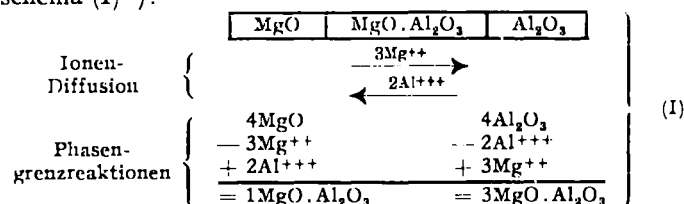
<sup>48)</sup> Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in Z. physik. Chem.

<sup>49)</sup> Die Beweglichkeit der Kationen ist aus Versuchen von W. Jander u. W. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 165 [1931], größenordnungsmäßig zu entnehmen.

<sup>44)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. **21**, 25 [1933], **32**, 447 [1935].

<sup>45)</sup> J. Gundermann u. C. Wagner, ebenda, erscheint demnächst.

Gitter der Sauerstoffionen; Einbau von Kationen in teilweise regelloser Verteilung; Überschuß an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  möglich durch Ersatz von  $3\text{Mg}^{++}$  durch  $2\text{Al}^{+++} + 1$  Leerstelle des Kationenteilgitters<sup>52)</sup>. Hieraus folgt das Reaktionsschema (I)<sup>53)</sup>:



<sup>52)</sup> T. W. Barth u. E. Posnjak, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **82**, 325 [1932]; F. Machatschki, ebenda **82**, 348 [1932]; G. Hägg u. G. Söderholm, Z. physik. Chem. Abt. B. **29**, 88 [1935]; G. Hägg, ebenda, Abt. B. **29**, 95 [1935]; E. J. M. Verwey, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **91**, 65, 317 [1935]; J. chem. Physics **3**, 592 [1935]; E. Kordes, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **91**, 193 [1935].

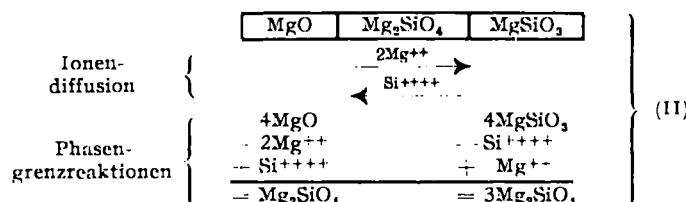
<sup>53)</sup> Über frühere Annahmen vgl. u. a. W. Jander u. W. Stamm, loc. cit.; K. Hild, Z. physik. Chem. Abt. A. **161**, 305 [1932].

Die gleichen Überlegungen lassen sich auf Umsetzungen der Silicatchemie übertragen. Wie vorstehend ist anzunehmen, daß die Sauerstoffionen wegen ihrer Größe praktisch unbeweglich sind, während vierwertige Siliciumkationen sowie die sonstigen Kationen diffundieren<sup>54)</sup>.

Für die Umsetzung<sup>55)</sup>:



bilden wir daher das Schema (II):



Entsprechend sind andere Umsetzungen der Silicatchemie zu schreiben. [A. 97.]

<sup>54)</sup> Die Beweglichkeit des Silicium-Ions in der Phase  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ist größenordnungsmäßig aus Versuchen von W. Jander u. W. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 289 [1932], zu entnehmen.

<sup>55)</sup> Vgl. W. Jander u. J. Wührer, ebenda **226**, 225 [1936].

## Untersuchungen über Gasbildung und Gasführung der Steinkohlen des Ruhrbezirks und deren Abhängigkeit von Inkohlungsgrad, petrographischer Gefügezusammensetzung und der Einwirkung hoher Drucke. (Auszug.)\*

Von Dr.-Ing. E. HOFFMANN.  
Westfälische Bergwerkschaftskasse, Bochum.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. D. Ch.  
in Königsberg am 5. Juli 1935. (Eingeg. 28. August 1936.)

Die bei der Bildung der Steinkohlenflöze ins Moor gelangenden Pflanzenbestandteile sind bei der biochemischen und geochemischen Inkohlung nicht gleichmäßig zersetzt worden. So waren die heute die Mattkohlen kennzeichnenden Bestandteile, nämlich Sporen, Pollen, Blattoberhäute, Harzkörper, Algen usw. unter den Bedingungen der Vertorfung besonders schwer zersetzbar. Ihre weitgehende Zersetzung bis zu einem Zustand, wie wir ihm z. B. in der unteren Fettkohle begegnen, ist erst durch die geochemische Inkohlung in der Hauptsache bewirkt worden. Ähnlich müssen wir auch von anderen Bestandteilen annehmen, daß, abgesehen von dem rein zeitlichen Verlauf, auch von der stofflichen Seite her die Entwicklung und Weiterbildung nicht gradlinig verlaufen ist, daß vielmehr in bestimmten Stadien besondere Anteile plötzlich sehr stark zersetzt bzw. inkohlt worden sind. Es ist hiernach verständlich, daß auch die Gasbildung bzw. Gasabgabe, die durch die Inkohlungsvorgänge bewirkt worden ist, nicht stetig war.

Wenn wir uns jedoch darüber klar werden wollen, wie die Gasabgabe überhaupt erfolgt ist und welche Mengen abgegeben worden sind, und zwar im Hinblick auf die heute unter Tage noch erfolgende Gasabgabe, „die Ausgasung“, so ist es zweckmäßig, zunächst den Verlauf der Inkohlung mehr oder weniger stetig anzunehmen. Es kann sich hierbei naturgemäß nicht um die Ermittlung genauer Zahlen, sondern nur um die Größenordnung handeln. Sehr schwer ist hierbei die Frage zu beantworten, wieweit bei den Umwandlungsvorgängen Wasser gebildet oder verbraucht worden

ist; die Ansichten hierüber sind geteilt. Dagegen gibt uns die Zusammensetzung der aus Mooren und Kohlenlagerstätten austretenden Gase recht wertvolle Auskünfte, die jedenfalls wichtiger sind als die bei dem direkten Vergleich der Elementaranalysen der einzelnen Inkohlungsprodukte erhaltenen. Diese führen nur dann zu brauchbaren Werten, wenn von einer merklich größeren Menge ausgegangen wird. Wird zur Errechnung der insgesamt gebildeten Gasmenge von der vierfachen Menge Trockentorf mit 55% C, 39% O und 6% H ausgegangen — was mit geologischen Beobachtungen im Einklang steht — so läßt sich errechnen, daß bis zur Bildung von Anthrazit mit 96% C, 2% O und 2% H etwa 1200–1300 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> und 1000–1100 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> je t Anthrazit abgegeben worden sind. Wird diese Annahme in eine kurvenmäßige Darstellung übernommen, für die weiterhin die Elementaranalysen der einzelnen Inkohlungsprodukte zugrunde gelegt werden, so zeigt sich in Übereinstimmung mit den in der Natur zu beobachtenden Vorgängen, daß beim Flammkohlenstadium die CO<sub>2</sub>-Bildung schon ziemlich beendet ist, während die CH<sub>4</sub>-Bildung auch bei den weiteren Inkohlungsstufen noch sehr rege anhält. Das gebildete Kohlendioxyd ist bei den Steinkohlen praktisch völlig verschwunden, während die Steinkohlen des Ruhrbezirks, die hier ausschließlich zur Behandlung stehen, zum Teil noch sehr viel CH<sub>4</sub> führen. Weshalb diese heute noch Gas führen, weshalb die Ausgasung verschieden stark ist, soll Gegenstand der weiteren Betrachtungen sein, wobei vornehmlich zu prüfen ist, von welchen Faktoren diese abhängt, und ob sie durch geeignete Maßnahmen beeinflußt werden kann.

Hierbei sind folgende Tatsachen besonders bemerkenswert: es liegt eine klare Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad vor: die Flamm- und Gasflammkohlen geben unter Tage kaum Gas ab und enthalten auch bei der Zerkleinerung auf  $\mu$ -Feinheit nach der Methode des Mülheimer

\*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 24“ und hat einen Umfang von 12 Seiten, einschl. 3 Tabellen und 19 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 10. November 1936 Sonderpreis von RM. 1,20 statt RM. 1,50. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliustr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.