

Reaktionen im festen Zustand.

Hauptthema von fünf Vorträgen im Fachgebiet Anorganische Chemie (Gemeinsame Veranstaltung der Dtsch. Bunsen-Ges. und der Fachgruppe für anorgan. Chemie des V.D.Ch.) auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in München am 9. Juli 1936.

1. Die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes.

Von Prof. Dr. J. A. HEDVALI, Göteborg.

(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Erst in den Laboratorien von *Violle* (1), *Marsden* (2) und *Roberts-Austen* (3) wurden am Schluß des vorigen Jahrhunderts mehr oder weniger systematische Untersuchungen über das Diffusionsvermögen ungeschmolzener Metalle ausgeführt. Die Versuche von *Roberts-Austen* stellen wohl zum erstenmal eine auch im festen Zustande mit der Temperatur nach einer Exponentialfunktion wachsende Diffusionsfähigkeit fest. Und er erwähnt mit offener Freude, daß die Wanderung des Goldes in einer der Schwerkraft entgegengesetzten Richtung in den Bleistab hinein schon bei Temperaturen weit unter 100° leicht nachweisbar ist. Außerordentlich wichtig für die Richtung der chemischen Forschung auf die Probleme der festen Stoffe war die Einführung und theoretische Begründung des Begriffes der festen Lösungen von *van 't Hoff* (4) 1890. Dadurch wurde endgültig die Erklärung einiger osmotischer Unregelmäßigkeiten erbracht, und zwar in einer Weise, die auf eine unter Umständen weitgehende Analogie gewisser Prozesse in sämtlichen drei Aggregatzuständen hindeutete.

In nahem Zusammenhang mit diesen Arbeiten und von grundlegender Bedeutung für die Lehre der Schmelzgleichgewichte und nicht weniger für die Verhältnisse der festen Lösungen sind die klassischen Untersuchungen der *Roozeboomschen* Schule am Schluß des 19. und im Beginn des 20. Jahrhunderts. Wir wissen auch, daß es das Verdienst *Roozebooms* war, die *Gibbs'sche* Phasenregel zu neuem Leben erweckt und auf die heterogenen Gleichgewichte angewendet zu haben.

Etwa gleichzeitig beginnt *Tammann* diesbezügliche Fragen zu behandeln, und seinem originellen, äußerst fruchtenden Geist verdanken wir klassisch gewordene Resultate sowohl theoretischer als experimenteller Art. An erster Stelle ist dabei die grundlegende systematische Erforschung der Legierungen zu erwähnen, wobei die thermische Analyse außerordentliche Hilfe leistete und die Existenz damals unerwartet schnell verlaufender Prozesse in der Gestalt von Umwandlungen oder sonstigen Phasenänderungen der festen Metalle enthüllte. Große und vielseitig wichtige Tragkraft und Keimeffekte besaßen auch die Arbeiten von *Tammann* über den Zusammenhang zwischen chemischen Eigenschaften und mechanischer Behandlung der Metalle, deren Ergebnisse er, namentlich im Lehrbuch der Metallographie, in einer für die Chemie überhaupt äußerst wertvollen Weise niedergelegt hat (5). Zu dieser Klasse von Arbeiten gehören auch seine wichtigen Beobachtungen und Erklärungen der Rekristallisationserscheinungen, die für die Kinetik des interpartikularen Materietransports im festen Zustand von großer Bedeutung waren (5). Für das Interpretieren und experimentelle Angreifen der modernen Kristallchemie waren auch seine bekannten Arbeiten über Schutzgrenzen u. dgl. in Mischkristallen wertvoll, besonders in einer Zeitperiode, da die Röntgenmethoden noch sehr unentwickelt waren und ihre Zauberrute die Geheimnisse der Kristallgitter nicht enthüllt hatte (5). Es ist überflüssig, die unüberschätzbare Bedeutung der hier erwähnten Arbeiten der *Tammann-*

schen Schule auch für die angewandte Metallbearbeitung in Einzelheiten zu nennen.

So war es natürlich, daß schon in dem damaligen Kreise der Göttinger Chemiker und wohl auch an manchen anderen Orten, wo Probleme dieser Art erforscht wurden, das Zweifeln an der Gültigkeit der alten Regel *corpora non agunt nisi fluida* nicht bloß mit einem onkelhaften Achselzucken abgefertigt wurde. In jenen Werkstätten der Chemie aber, wo man sich von alters her mit Umsetzungen in Gasen oder Flüssigkeiten beschäftigte und der noch jungen Ionenchemie mit Eifer und Erfolg widmete, galt leicht erklärlich noch lange in das zwanzigste Jahrhundert hinein die Starrheit und unbesiegbare Trägheit der festen Materie als ein so fest eingebürgertes Dogma, daß in Fällen, wo man unmöglich an einer Reaktionsbeteiligung fester Stoffe vorüberkommen konnte, gern nach sogar den winzigsten Spuren von Gasen oder Flüssigkeiten als Reaktionsvermittlern gesucht wurde. Diese Betrachtungsweise, die in der Methode *Debrays*, das Massenwirkungsgesetz auch den heterogenen Gleichgewichten zugänglich zu machen, wurzelte, brachte keine Erklärung und stellte eigentlich nur ein neues Beispiel dar von der öfters angewandten Methode, das unbequeme Material in einen Wartesaal hineinzuschieben. Gewissermaßen verständlich blieb diese Anschauungsweise immerhin, solange keine wirklichen, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verlaufenden Umsetzungen zwischen lauter festen Stoffen bekannt wurden. Zwar gab es auf den Gebieten der Mineralogie und Petrographie eine Reihe Erscheinungen, die auf eine Reaktivität oder Diffusionsfähigkeit auch von festen nichtmetallischen Stoffen deutete, aber in diesen Fällen konnte man natürlich entweder mit hohen Temperaturen oder langen Zeitperioden rechnen. Die ein halbes Jahrhundert früher blühende Mineralchemie arbeitete immer mit Flußmitteln, *agents minéralisateurs*. Und was auf dem halb mechanisch betonten Gebiet der Metallographie bei den Metallen vorging, ließ die damalige Chemie noch recht unberührt. Es mangelte noch an einer Brücke zwischen diesen doch so nahe verwandten Zweigen der Chemie. Sie wurde von *Tammann* und seiner Schule geschlagen. Für die weitere Entwicklung des uns hier interessierenden Gebiets war die Verknüpfung der Chemie mit der modernen aufblühenden Kristallographie von grundlegender Bedeutung. Diese Möglichkeit wurde durch die glänzenden Arbeiten von *v. Laue* und den beiden *Bragg* geschaffen. Bahnbrechend sind auch die Arbeiten von *Debye* und *Scherrer* (6), *Born* (7), *Niggli* (8), *V. M. Goldschmidt* (9).

Bei einer Untersuchung über die bis dahin unbekannten chemischen Zusammensetzungen einiger als Lötrohrreaktionen und keramische Farbkörper schon lange angewandten feuerfesten Stoffe, wie Rinmans Grün, Thénards Blau und Bleu Céleste, wurde 1912 gezeigt, daß diese und manche ähnliche Substanzen weit unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Systems und ohne Anwendung von Flußmitteln hergestellt werden konnten. Mit großer Vollständigkeit und Geschwindigkeit bildeten sich dabei durch

Addition der Oxydkomponenten Produkte, die entweder Verbindungen waren oder aus festen Lösungen von begrenzter oder lückenloser Mischbarkeit bestanden (10). Es erregte seinerzeit ein gewisses Aufsehen, daß derartige Produkte — und ganz besonders die festen Lösungen aus hochfeuerfesten Oxyden — schon bei Temperaturen von etwa 800° gebildet wurden. In erster Linie waren es die mineralogisch und petrographisch betonte Geologie und die Feinkeramik, die diesen Ergebnissen mit ihrem befördernden Interesse entgegenkamen.

Schon bei diesen ersten systematischen Untersuchungen über Umsetzungen zwischen lauter festen Phasen wurde eine Erscheinung beobachtet, die beim Verhalten der Kristalle in bezug auf Flüssigkeiten oder Gase in gewissen Zügen vorher bekannt war. Es zeigte sich nämlich, daß auch im festen Zustande der Materietransport von der Vorgeschichte und den allgemeinen Herstellungsbedingungen der betreffenden Präparate abhängig war (11). Bei ähnlicher Korngrößenverteilung und Kontaktfläche stieg also i. allg. die Reaktivität des Präparats mit abnehmender Temperatur und Zeitdauer bei der Herstellung. Und in manchen Fällen war es auffallend, daß die Muttersubstanz außerdem ein gewisses Bestimmungsrecht über die räumliche Ausbildung und die davon abhängigen chemischen oder physikochemischen Eigenschaften des aus ihr hergestellten Stoffes behielt. Ebenfalls im Beginn des zweiten Jahrhunderts fängt *Kohlschütter* an, Erscheinungen dieser Art systematisch zu erforschen und die Topochemie zu begründen (12).

Besonders deutlich konnten solche topochemischen Effekte durch die je nach Herstellungsart ungleiche Geschwindigkeit der thermischen Dissoziation geeignet gewählter Substanzen nachgewiesen werden (11). Es war etwas überraschend, daß solche Prozesse und auch Umsetzungen anderer Art in oder zwischen lauter festen, nichtmetallischen Phasen sich mit Hilfe schnell steigender Erhitzungskurven mit großer Genauigkeit verfolgen ließen (13). Man hatte nämlich auch in Kreisen, in denen diese Methode zur Erforschung der Legierungen täglich gebraucht wurde, allgemein angenommen, daß die Wärmeleitfähigkeit der nichtmetallischen Pulver zu solchen Zwecken zu gering sei. Die entgegengesetzte Erfahrung und die daraus entwickelte Erweiterung der thermischen Analyse erwies sich beim Studieren der Reaktionsfähigkeit des festen Zustandes als sehr fruchtbar. Eine unvermeidliche Voraussetzung war aber natürlich das Innehalten ganz einfacher Vorsichtsmaßregeln in bezug auf das Anpassen der Gefäßdimensionen und Erhitzungsgeschwindigkeit und das Anbringen der Thermoelemente je nach der Pulverart, der Umsetzungsintensität und den thermochemischen Daten des Prozesses (14).

Es sollen in diesem Zusammenhang einige Untersuchungen über das Oxyd des dreiwertigen Eisens erwähnt werden, weil die dabei erhaltenen Ergebnisse auch ein technisches Interesse besitzen. Ausländer, die in Schweden reisen und überall die mit der charakteristischen roten Farbe gestrichenen Landhäuser und Hütten sehen, stellen öfters diesen feurigen Farbenton, der dem nach gewissen Vorschriften hergestellten Eisenoxyd zukommt, an die Seite unserer blaugelben wirklichen Nationalfarben. Eine auf Anregung der ältesten Aktiengesellschaft der Welt, *Stora Kopparbergs Bergslag* in Falun, vorgenommene Untersuchung zeigte, daß dieser Farbenton nur dann erscheint, wenn das Eisenoxyd aus irgendeinem Eisensulfat hergestellt und nicht sehr hoch erhitzt wird. Da die Röntgenuntersuchung kein anderes Gitter als das gewöhnliche enthüllte, so blieb nichts anderes übrig, als die spezifischen Eigenschaften dieses Präparats in Zusammenhang mit Gitterverzerrungen topochemischer Art zu setzen (15). Nach

den Ansichten über die Natur der Platzwechselfähigkeit der Gitterpartikeln war zu erwarten, daß die topochemischen Eigentümlichkeiten mit steigender Temperatur verschwinden würden. In der Tat konnte dieser Prozeß sogar im Mikroskop verfolgt werden. Oberhalb etwa 700° verwandelten sich die orangefarbigten „Sulfatoxydschuppen“ mit wachsender Geschwindigkeit in die normalen, äquidimensional ausgebildeten Rhomboederchen. Diesem Übergangsprozeß parallel lief das Verschwinden der das „Sulfatoxyd“ kennzeichnenden, besonders hohen Reaktivität in bezug sowohl auf andere feste als auch auf flüssige Stoffe. Aus dem Gebiet der heterogenen Katalyse wußte man schon, daß die Oberflächenaktivität der als Katalysatoren geeigneten Eisenoxydpräparate eben in demselben Temperaturgebiet stark abnahm. Im Temperaturintervall der Rekristallisation eines Stoffes verläuft dieser Übergang von aktiven, irgendwie verzerrten Kristallbauten zu möglichst stabilen Kristallitaggregaten schnell. In späterer Zeit konnten *Otto Hahn* (16) mit Hilfe seiner Emanierungsmethode und *G. Hüttig* (17) solche Erscheinungen sehr schön verfolgen und weiter studieren.

Im Zusammenhang mit der eben erwähnten Arbeit über Eisenoxyd war es wieder möglich zu zeigen, daß erstaunlich hohe Druckfestigkeiten beim Erhitzen der genannten aktiven, topochemisch beeinflussten Eisenoxydpräparate auf die Rekristallisationstemperatur oder höher erhalten werden konnten. Und es war in der Tat möglich, diesen Effekt durch die Einschaltung einer gleichzeitig verlaufenden chemischen Reaktion noch weiter zu verstärken (18). Diese Beobachtungen besaßen ein allgemeines Interesse für Zusammenbackungserscheinungen in festen Pulvern und deren vielseitige, technische Benutzung.

Mit Rücksicht auf solche Umsetzungen, wo die beiden Partner sich nicht nur additiv zusammenschließen, verdienen die von *Cobb* im Jahre 1910 vorgenommenen Reaktionsversuche in Gemischen aus Erdalkalicarbonaten und Siliciumdioxid erwähnt zu werden (19). Es ist das Verdienst *Endells*, die große Bedeutung der näheren Erforschung solcher Prozesse auch für die technische Silicatchemie und die Keramik nachdrücklich hervorgehoben zu haben (20). Wir wissen heute dank einer Reihe von Untersuchungen dieser Art, daß Reaktionen zwischen festen Stoffen direkt oder indirekt durch ihren Einfluß auf die Schmelzbildung eine große und allgemein erkannte Rolle auf diesem wichtigen Gebiet der Technik spielen (21). In hohem Grade gilt dies von den sog. Platzwechselreaktionen, deren zuerst studierte Beispiele Umsetzungen zwischen Oxyden und Salzen von Sauerstoffsäuren betrafen. Bekanntlich verläuft dabei die Reaktion in exothermer Richtung so, daß das ursprüngliche Oxyd die Rolle des Salzbildners übernimmt und das anfänglich salzbildende Metall als Oxyd freigelegt wird.

Das allererste Beispiel dieses Reaktionstyps wurde im Herbst 1920 gefunden. Eigentlich bestand die Absicht, Mischkristalle von Bariumoxyd und Calciumoxyd herzustellen, und zwar unter Benutzung der vermutlich großen Reaktionsfähigkeit des aus thermisch dissoziierendem Carbonat sich eben bildenden Calciumoxyds. Es wurde also eine Mischung aus Bariumoxyd und Calciumcarbonat erhitzt und die Temperatur mit einem Thermoelement beobachtet. Plötzlich fing die Temperatur bei etwa 345° an sehr heftig zu steigen, und bei der Fortsetzung des Versuchs blieb das dem thermischen Zerfall des Calciumcarbonats entsprechende Halteintervall aus. Dieses Verhalten konnte nicht anders als durch ein Umklappen des Ursprungsgemisches in Bariumcarbonat und Calciumoxyd erklärt werden. In den drei folgenden Jahren wurde eine Reihe solcher Umsetzungen studiert, und es zeigte sich, daß die Temperaturintervalle, in denen die lebhaften Um-

setzungen einsetzten, i. allg. sehr eng waren. Ohne auf einzelne Darlegungen hier einzugehen, soll nur erwähnt werden, daß die eigentümlichen Regelmäßigkeiten, die als Ergebnisse dieser Studien hervortraten, durch die Annahme von mit steigender Temperatur sich immer reichlicher bildenden reaktionsfähigen Anhydridgruppen in den ursprünglichen Ionengittern der Sauerstoffsäuresalze einheitlich erklärt werden konnten (22). Das öfters besprochene, auffallend gleichartige Verhalten der Sauerstoffsäuresalze bei diesen Reaktionen befand sich auch mit Beobachtungen auf dem Gebiete thermischer Spektraluntersuchungen von *Schaefer* und mit den Ergebnissen der bekannten Untersuchungen von *Fajans* über Ionendeformation in gutem Einklang. Die benutzte Erklärungsweise ließ aber auf ganz abweichende, mehr individuelle Verhältnisse der Salze beim Platzwechseln mit Verbindungen anderer Art schließen. Umsetzungsversuche mit z. B. Halogeniden bestätigten die Richtigkeit dieser Vermutung (23). Dabei wurden in geeigneten Fällen, wo einander überlagernde Effekte entweder nicht vorkamen oder aber voneinander freigelegt werden konnten, interessante Beziehungen zwischen der Reaktionsfähigkeit einerseits und dem elektrischen Leitvermögen, der Gitterauflockerung oder den Deformationsverhältnissen der reagierenden Stoffe andererseits beobachtet (24).

Bei diesen Untersuchungen und überhaupt für die Weiterentwicklung solcher Probleme sind die bekannten musterhaften Arbeiten von *Tubandt* (25) und seiner Schule und von *v. Hevesy* (26) über die Gesetze des Materietransports und der Ionisationsverhältnisse in Kristallgittern neben den älteren, klassisch gewordenen Arbeiten von *Nernst* (27) als grundlegend und führend zu betrachten. Diesen Untersuchungen verdanken wir die Möglichkeit, den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung im festen Zustande zu überblicken. Als besonders interessant ist dabei die Beobachtung von *Tubandt* zu erwähnen, daß die Beweglichkeit eines Gitterions unter Umständen außerordentlich hohe Werte annehmen kann, und daß sie in sehr hohem Grad von der Ladung der betreffenden Ionenart abhängt. So kann in Gittern, die aus Ionen ungleicher Ladung aufgebaut sind, die Stromleitung entweder von den Kationen oder von den Anionen besorgt werden, ein Befund, der nicht nur vom theoretischen Gesichtspunkte aus für die Berechnung der Gitterstarrheit eine Rolle spielt, sondern bekanntlich auch ein praktisches Interesse für gewisse Gleichrichtungsprobleme besitzt. Die erwähnten Ergebnisse sind auch von Bedeutung bei der thermodynamischen, gitterenergetischen und kinetischen Behandlung der Reaktionen im festen Zustande, womit sich *Tammann* im Jahre 1925 (28) und später *Tubandt* (29), *v. Hevesy* (30) und, gewissermaßen von anderen Gesichtspunkten aus, auch *Hinshelwood* (31) eingehend beschäftigten. Seit 1927 haben sich in erster Linie *W. Jander* und *K. Fischer* (32) der experimentellen Erforschung kinetischer Probleme und ihrer theoretischen Deutung gewidmet. Herr Kollege *Jander* wird anschließend über seine interessanten Ergebnisse berichten. Daher entnehme ich seinen Arbeiten in diesem Zusammenhang nur die sehr schönen Befunde über die von der erwähnten Erklärung der Platzwechselreaktionen vorausgesagte, mit steigender Temperatur wachsende Anhydridisierung der Ionengitter der Sauerstoffsäuresalze und die ebenfalls geforderte, vorher aber nicht direkt nachgewiesene Eigenbeweglichkeit der Anhydridgruppen (33).

Es ist selbstverständlich, daß jede Untersuchung, die unsere Kenntnisse der Kristallgitter bereichert, auch für die uns hier interessierende Forschung einen Wert besitzt. Deshalb ist unser heutiges Thema mit der Ent-

wicklung der neuen, chemisch betonten Kristallographie im Sinn von *Bragg*, *Goldschmidt*, *Niggli* und ihren Mitarbeitern auf engste verbunden. Im Zusammenhang mit den eben behandelten Fragen über die Beweglichkeit der Gitterpartikeln im allgemeinen seien hier nur noch die wichtigen Untersuchungen von *W. Biltz* (34), *Fajans* (35), *Gudden* und *Pohl* (36), von *Smekal* (37) und von *Jost* (38) erwähnt. Die *Biltz*schen Arbeiten über systematische Verwandtschaftslehre haben in glücklichster Weise u. a. auch dazu beigetragen, einen Überblick über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und elektrischer Leitfähigkeit und Auflockerungsarbeit zu ermöglichen. *Gudden* und *Pohl* studierten die Probleme der lichtelektrischen Leitung; sie konnten zeigen, daß ein naher Zusammenhang besteht zwischen der von *Fajans* gemessenen Deformierbarkeit der Ionen und der lichtelektrischen Leitfähigkeit eines daraus aufgebauten Gitters. Es hat sich nämlich gezeigt, daß es hauptsächlich die Salze von edelgasunähnlichen Kationen sind, die lichtelektrische Leitfähigkeit zeigen, und je geringer die Deformation des Anions ist, desto höher muß die Frequenz des auffallenden Lichtes sein, um die Erscheinung hervorzurufen. Die Arbeiten von *Smekal* und von *Jost* befassen sich mit gitterenergetischen Berechnungen und mit der elektrischen Leitfähigkeit der Kristalle. Ganz besonders möchte ich an dieser Stelle ihre Bedeutung für die chemischen Eigenschaften gittermäßig irgendwie unvollkommen oder unregelmäßig ausgebildeter Kristalle hervorheben. Von anderen Untersuchungen, die, wenn auch nicht direkt für Austauschreaktionen im festen Zustande, jedoch für die Chemie der Kristalle i. allg. einen hohen Wert besitzen, sollen auch in diesem Zusammenhang die magnetochemischen Messungen von *Klemm* (39) und die Berechnungen energetischer Gitterdaten von *Grimm* (40) erwähnt werden.

Ehe ich die Probleme der Platzwechselreaktionen und naheliegender Gebiete verlasse, erwähne ich auch die 1924 entdeckten, von der Technik und namentlich der Metallurgie aber offenbar lange unwissend angewandten Umsetzungen zwischen Oxyden und sauerstofffreien Metall-Metalloid-Verbindungen in Gegenwart von Luft. Wenn die Reaktionsprodukte in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet beständig sind, so bilden sich aus Gemischen von Sulfiden, Phosphiden, Carbiden, Siliciden usw. mit z. B. CaO Sulfate, Phosphate, Carbonate und Silicate. Mit CaO liegt die Temperatur der beginnenden lebhaften Reaktion etwa bei 500°, mit BaO etwa 150° niedriger. Bei der Sulfidabrostung, Thomasphosphatbildung usw. können diese und ähnliche Umsetzungen eine große Rolle spielen (41).

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse bisher in aller Kürze beschrieben wurden, hatten nachgewiesen, daß die Reaktionsfähigkeit der Kristalle auch in Abwesenheit von Gasen oder Flüssigkeiten unter Umständen unerwartet groß sein konnte. Sie hatten auch gezeigt, daß diese Fähigkeit in solchen Fällen, wo die betreffenden Kristalle aus topochemischen oder anderen Gründen in fehlgebauten oder unvollständig entwickelten Gittern vorlagen, noch bedeutend erhöht werden konnte. Die thermodynamischen und kinetischen Forschungen hatten außerdem nachgewiesen, daß die für jede Umsetzung im festen Zustand maßgebende Beweglichkeit der Gitterpartikeln als ein Diffusionsvorgang behandelt werden konnte. Es sollte demnach jede Veränderung in oder mit einem Kristall, die die innere Starrheit des Gitters herabsetzte, reaktionsfördernd wirken. Am nächsten lag es, die diesbezügliche Einwirkung einer kristallographischen Umwandlung zu prüfen. Schon die ersten im Jahre 1924 ausgeführten Versuche zeigten sehr auffallende Effekte dieser Art (42). Die letzten Jahre haben durch eine Reihe derartiger Bei-

spiele bewiesen, daß die Umsetzungsintensität eines Kristalls in bezug sowohl auf andere Kristalle als auch auf Gase oder Flüssigkeiten eben während des Umwandlungsprozesses beträchtlich erhöht werden kann (43). Und dies gilt, wie erwartet, nicht nur für die gewöhnlichen, kristallographischen Umwandlungen und Veränderungen in der Makrostruktur, sondern auch für Phasenveränderungen überhaupt, z. B. in Legierungen (44). Bei Temperaturen, bei denen Vorgänge dieser Art entweder freiwillig verlaufen oder irgendwie hervorgezwungen werden, können sogar mit ausgeprägt reaktionsträgen Substanzen lebhaft Umsetzungen erhalten werden. Die Aufnahme von Eisenoxyd in das Siliciumdioxid-Gitter, die nur während der Umwandlung von β -Quarz in α -Quarz oder in Cristobalit erfolgt, ist ein interessantes Beispiel für einen derartigen Effekt. Diese Effekte können noch dadurch bedeutend erhöht werden, daß auch der zweite Reaktionspartner in einer spezifisch aktiven Form vorliegt. Dies ist z. B. der Fall, wenn auch diese Substanz im selben Temperaturintervall eine Umwandlung durchläuft, wenn sie thermisch zerfällt oder in statu nascendi gebildet wird. So reagierte z. B. Quarz im Gebiet der Cristobalit-Umwandlung mit Co_3O_4 in wenigen Minuten zu etwa 25%, weil eben bei diesen Temperaturen Co_3O_4 thermisch zerfällt. Die entsprechende Umsetzung mit NiO , das aber mit fertigem Gitter vorlag, betrug nur etwa 2% (45). Diese Möglichkeit, direkt die Reaktionsfähigkeit der Kristalle dadurch zu erhöhen, daß man sie bei Temperaturen reagieren läßt, bei denen die Auflockerungswärme ihrer Gitter abnorm klein ist, hat in späterer Zeit auch die Aufmerksamkeit der chemischen Industrie auf sich gezogen. Die sich mit heterogener Katalyse befassende Technik hat schon lange jene aktiven Zustände benutzt, die auf unvollkommener oder gestörter Gitterentwicklung beruhen. Die systematischen umfangreichen Untersuchungen von *Hüttig* (46) und seiner Schule über die Entstehungsbedingungen solcher Fehlbauten und ihre Wirkungsweise, sowohl im Innern des Gitters als auch an Phasengrenzen, besitzen also nicht nur einen großen theoretischen, sondern auch einen praktischen Wert. Da Herr Kollege *Hüttig* über diese und andere uns hier interessierende Ergebnisse aus seinem Laboratorium berichten wird, gehe ich hier an diesen wichtigen Arbeiten vorüber. Ich erlaube mir aber von einer eben in Gang befindlichen Arbeit mitzuteilen, daß die Reaktionsvollständigkeit durch die Anwendung solcher aktivierten Präparate öfters viel stärker befördert werden kann als durch feineres Pulverisieren. In diesem Zusammenhang sollen noch die wichtigen Arbeiten von *R. Fricke* (51) über den Gitterzustand aktivierter Stoffe erwähnt werden.

Nach allseitiger Prüfung der hier kurz geschilderten Arbeitshypothese und ihrer ausnahmslosen Bestätigung war es berechtigt, die Ergebnisse in eine Regel oder ein Prinzip von der durch Übergangszustände oder Umwandlungserscheinungen hervorgerufenen Erhöhung der Reaktionsfähigkeit oder allgemein der Aktivität eines festen Stoffes zusammenzufassen (47).

Zum Schluß möchte ich noch über einige in den letzten Jahren vorgenommene Untersuchungen berichten, die in anderer Weise den Zusammenhang zwischen dem energetischen Zustand eines Gitters und den physikochemischen Eigenschaften des Kristalls zeigen. Es lag nämlich nahe zu vermuten, daß auch die magnetischen und elektrischen Eigenschaften einen Einfluß auf das allgemeine chemische Verhalten des betreffenden Körpers ausüben würden. Bei geeignet gewählten Substanzen schien es nicht ausgeschlossen, daß derartige Effekte auch bei Veränderungen der Belichtungsbedingungen, selbstverständlich unter konstant gehaltener Temperatur, hervor-

gerufen werden könnten. Es war aber von vornherein klar, daß die gesuchten Effekte klein waren und sich nur schwer nachweisen lassen würden. Nach der Überwindung bedeutender apparativer Schwierigkeiten und in der Auswahl von Substanzen, bei denen andere, überlagernde Umwandlungseffekte ausgeschaltet waren, konnte in sämtlichen erwähnten Fällen die Richtigkeit der Annahme gezeigt werden (48).

Beim Gebrauch von *Nickel* und einer Reihe anderer Katalysatoren, bei denen das Verschwinden des Ferromagnetismus von keinen kristallographischen Umwandlungen begleitet ist, trat mit sehr verschiedenen Substraten eine außerordentlich deutliche, manchmal auch qualitative Veränderung der katalytischen Wirkung eben im *Curie*-Intervall auf. Und in solchen Fällen, wo diese Temperatur durch Einlegierung fremder Substanzen nach oben oder nach unten verschoben oder die Steilheit der Entmagnetisierungskurve geändert werden konnte, traten mit vollständiger Präzision entsprechende Veränderungen auf den Ausbeutekurven auf. Das gemeinschaftliche theoretische und praktische Interesse dieser Befunde ebenso wie ihre wünschenswerte Erweiterung zu Versuchen mit verschiedenen von außen angelegten Magnetfeldern liegt auf der Hand.

Das elektrische Analogon dieses Effekts konnte auch gezeigt werden. Nach den Angaben mehrerer Forscher treten beim Seignettesalz gewisse innere Veränderungen der molekularen, elektrischen Felder zwischen 22° und 23° auf. Nachdem wir gelernt hatten, vollständig gleichartige Pastillen herzustellen, war es mit Hilfe einer geeigneten Alkohol-Wasser-Lösung möglich, nachzuweisen, daß der Verlauf der Auflösungsgeschwindigkeitskurve eben bei 22,3°, also bei dem elektrischen *Curie*-Punkt, abrupt geändert wurde. Ähnliche, aber viel größere Unterschiede in bezug auf die Auflösungsgeschwindigkeit wurden bei einer noch unveröffentlichten Untersuchung über lichtempfindliches Selen durch vergleichende Versuche im Dunkeln und im Licht nachgewiesen (49).

Die letzte Neuigkeit auf diesem jungfräulichen, vielversprechenden Gebiet stellt die durch Belichtung aktivierte Adsorptionsfähigkeit der Phosphore dar. Durch vergleichende Versuche im Dunkeln und im Licht verschiedener Wellenlängen konnte nämlich mit einem Präzisionscolorimeter von *Pulfrich* gezeigt werden, daß das Adsorptionsgleichgewicht zwischen Phosphoren und geeignet gewählten gelösten Substanzen je nach Wahl der Substanz und der Lichtwellenlänge geändert wird. Vergleichende Regressionsversuche haben gestattet, diesen Effekt von der in gewissen Fällen gleichzeitig verlaufenden aktivierten chemischen Zerstörung des Adsorbendums freizulegen (50).

Schrifttum.

- (1) *J. Violle*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **94**, 28 [1882]. — (2) *S. Marsden*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **10**, 712 [1878—1880]. — (3) *W. C. Roberts-Austen*, Proc. Roy. Soc., London **67**, 101 [1900]. — (4) *J. H. van 't Hoff*, Z. physik. Chem. **5**, 322 [1890]. — (5) *G. Tammann* u. Mitarb., eine große Reihe von Abhandlungen namentlich in Z. anorg. allg. Chem. und Nachr. Ges. Wiss. Göttingen; zusammenfassend in Lehrb. d. Metallographie, erste Aufl. 1914. — (6) *P. Debye* u. *P. Scherrer*, Physik. Z. **18**, 291 [1917]. — (7) *M. Born*, Die Dynamik der Kristallgitter, 1915. — (8) *P. Niggli* u. Mitarb., vgl. vor allem seine systematischen Studien über die „Stereochemie der Kristallverbindungen“, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **75**, 228 [1930], und eine Reihe folgender Jahrgänge. — (9) *V. M. Goldschmidt* u. Mitarb., vgl. seine Studien über „Geochemische Verteilungsgesetze“, z. B. Teil VIII, Norsk. Vid. Akad. Math.-Naturv. Kl. **1926**, Nr. 8. — (10) *J. A. Hedvall*, Ber. dtsch. chem. Ges.

45, 2095 [1912]; mehrere Abhandl. Z. anorg. allg. Chem. ab 1914 und Diss. Uppsala 1915. — (11) J. A. Hedvall, ebenda 96, 64, 71 [1916]. — (12) V. Kohlschütter u. Mitarb., vgl. eine Reihe Abhandl. in Helv. chim. Acta nach 1912. — (13) J. A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. 98, 47, 57 [1916]. — (14) J. A. Hedvall, ebenda 135, 69 [1924]; 140, 243 [1924]; 162, 110 [1927]. — (15) J. A. Hedvall, ebenda 121, 217 [1922]; 120, 327 [1922]. — (16) O. Hahn, Z. physik. Chem., Abt. A 170, 191 [1934]. — (17) G. Hüttig u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem., eine große Reihe Abhandl. nach 1929. — (18) J. A. Hedvall, Z. physik. Chem., Abt. A 123, 33 [1926]. — (19) J. W. Cobb, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 1910, 69. — (20) K. Endell, Jahrb. Min. Geol. Pal. 1913, 129. — (21) Lea und Desch, The Chemistry of Cement and Concrete 1927, z. B. S. 100. — (22) J. A. Hedvall u. J. Heuberg, Z. anorg. allg. Chem. 122, 181 [1922]; 128, 1 [1923]; 135, 49 [1924]. — (23) J. A. Hedvall, Svensk. kem. Tidskr. 40, 65 [1928]; 47, 161 [1935] (deutsch). — (24) J. A. Hedvall u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 170, 71 [1928]; 197, 309 [1931]; Svensk. kem. Tidskr. 47, 175—177 [1935] (deutsch). — (25) C. Tubandt u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 110, 196 [1920]; 117, 48 [1921]. — (26) G. v. Hevesy u. Mitarb., Z. Physik 10, 80, 84 [1922]; Z. physik. Chem. 101, 337, 344, 347 [1922]; 127, 406 [1927]; Ann. Physik [4] 84, 679 [1927]. — (27) W. Nernst, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 6, 41 [1899]. — (28) G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. 149, 89 [1925]. — (29) C. Tubandt u. Mitarb., Z. physik. Chem., Abt. A 140, 291 [1929]. — (30) G. v. Hevesy, vgl. z. B. Naturwiss. 21, 39 [1933]. — (31) C. N. Hinshelwood, Philos. Mag. J. Sci. 1920, 569; Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 99, 203 [1921]. — (32) K. Fischbeck u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 165, 46 [1927] und eine Reihe folgender Arbeiten in derselben Ztschr. und in Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. — (33) W. Jander u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem., eine große Anzahl Abhandl. nach 1927, hier namentlich 191, 171 [1930]; 192,

286 [1930], 199, 306 [1931]; diese Ztschr. 41, 73 [1928]. — (34) W. Biltz, vgl. zusammenfass. Übersicht in seinem Buch: Raumchemie der festen Stoffe, 1934. — (35) K. Fajans, vgl. z. B. Naturwiss. 11, 165 [1923]; Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 6, 18 [1925]. — (36) B. Gudden u. R. Pohl, Z. Physik 16, 42 [1923]. — (37) A. Smekal, Z. techn. Physik 8, 361 [1927] u. eine Reihe früh. u. spät. Abhandl. — (38) W. Jost, Dissert. Halle 1926; Z. physik. Chem., Abt. B 6, 88 [1929] u. eine Reihe spät. Abhandl. — (39) W. Klemm u. Mitarb., vgl. z. B. Z. physik. Chem., Abt. B 12, 1 [1931]; Z. anorg. allg. Chem. 201, 1 [1931] u. eine Reihe spät. magnetochem. Arbeiten. — (40) H. G. Grimm, Z. physik. Chem., 98, 353 [1921] u. eine Reihe spät. Abhandl. — (41) J. A. Hedvall u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 154, 1 [1926]. — (42) J. A. Hedvall u. Mitarb., ebenda 135, 65 [1924]. — (43) J. A. Hedvall u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 853 [1930]; Z. physik. Chem., Abt. A 169, 75 [1934]. — (44) J. A. Hedvall u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 203, 373 [1932]; 212, 84 [1933]. — (45) J. A. Hedvall u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 130 [1931]; Z. anorg. allg. Chem. 221, 97 [1934]. — (46) G. Hüttig u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 631 [1931]. — (47) J. A. Hedvall, ebenda 36, 853 [1930]; diese Ztschr. 44, 781 [1931]; Chem. Reviews 15, 139 [1934]; Svensk. kem. Tidskr. 47, 161 [1935] (deutsch). — (48) J. A. Hedvall u. Mitarb., Z. physik. Chem., Abt. B 27, 196 [1934] u. folgende Abhandl. ebenda; vgl. auch Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 445 [1935]. — (49) J. A. Hedvall u. Mitarb., Z. physik. Chem., Abt. B 29, 225 [1935]; Svensk. kem. Tidskr. 47, 168 [1935] (S. Sterzel). — (50) J. A. Hedvall u. Mitarb., Z. physik. Chem., Abt. B 32, 383 [1936]. — (51) R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. 214, 177 [1933]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 617 [1935], u. m. a. [A. 113.]

2. Der Verlauf von Reaktionen im festen Zustande.

Von Prof. Dr. WILHELM JANDER,

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingeg. 25. Juni 1936.)

Die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Reaktionen im festen Zustand ist von Herrn Hedvall (1) geschildert. Damit haben wir zugleich einen allgemeinen Überblick erhalten, so daß wir nun auf einige Spezialprobleme näher eingehen können.

Eine der ersten Fragen, die man sofort stellt, nachdem eindeutig nachgewiesen war, daß es wirklich Reaktionen in festem Zustande gibt, ist die nach dem Verlauf.

Wir wissen, daß die Gitterbausteine eines Kristalls nicht starr an bestimmten Punkten festsitzen, sondern daß sie um ihre Ruhelage Schwingungen ausführen, deren Amplitudengröße von der Temperatur abhängt. Wir wissen weiter, daß bei genügend hoher Temperatur dadurch innerer Platzwechsel eintritt. Uns ist aber auch bekannt, daß die Kristalle Zwischengitterplätze, Fehlstellen, atomar große Löcher, unbesetzte Gitterpunkte u. dgl. besitzen, wodurch eine Beweglichkeit der Gitterbausteine zum mindesten stark vergrößert, wenn nicht überhaupt erst hervorgerufen wird. Ebenso ist uns bekannt, daß Verformungen die Beweglichkeit gleichfalls stark erhöhen. Schließlich besteht die Tatsache, daß die Beweglichkeit nicht an den Kristallitengrenzflächen halt macht, sondern von Kristall zu Kristall gehen kann und daß sie sogar an den Oberflächen der Kristalle besonders gut ist.

Aus diesem Wissen heraus können wir uns kurz folgende Vorstellungen von dem Verlauf einer Reaktion im festen Zustande machen (2): Es wird an der Berührungsfläche zweier Kristalle verschiedener Molekülarten auf Grund der Schwingungen der Gitterbausteine zu einer Umsetzung und damit zur Ausbildung einer dünnen Reaktionshaut kommen. Dann diffundiert in irgendeiner Weise

eine der beiden Komponenten oder beide durch diese, wodurch weitere Reaktion und damit Verdickung des Umsetzungsproduktes statthat. Wenn wir daher Reaktionsgeschwindigkeiten messen, so müssen wir unterscheiden zwischen der Anfangsreaktion, bei der für die Geschwindigkeit die eigentliche Reaktion maßgebend ist, und der weiteren Umsetzung, bei der i. allg. die Diffusion für die Geschwindigkeit verantwortlich zu machen ist. Wir dürfen weiterhin nicht vergessen, daß in der Reaktionshaut sich nicht sofort das schön kristallisierte Produkt ausbildet (3), sondern daß es eine große Reihe von Zwischenzuständen durchläuft, wodurch natürlich die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebend beeinflusst wird. Arbeitet man aber bei solchen Temperaturen, bei denen die Ausbildung der ersten Reaktionshaut sehr schnell vonstatten geht, und bei denen ebenso schnell die aktiven Zwischenzustände, auf die Herr Hüttig (4) nachher genauer eingehen wird und die ich daher hier nicht zu behandeln brauche, in das kristallisierte Endprodukt übergehen, dann mißt man bei der Reaktionsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit durch ein einheitliches Gebilde. Man muß daher auf deren Verlauf die Diffusionsgesetze anwenden können. Das war auch recht gut der Fall, wodurch die Vorstellungen einen hohen Grad von Sicherheit erhielten.

Es ist nun außerdem möglich, aus dem Temperaturkoeffizienten die Aktivierungsenergie, oder hier besser gesagt, die Ablösearbeit, die notwendig ist, damit die Gitterbausteine zur Beweglichkeit gebracht werden, zu berechnen. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich mit der Temperatur nach $k = C \cdot e^{-q/RT}$, wobei q die Ablösearbeit bedeutet und in C verschiedene Faktoren