

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

sieht daher fast stets so aus, wie ich es an 2 Bildern veranschaulichen möchte. Es handelt sich dabei um die Reaktion $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ (Abb. 1) (16) und die des Systems $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ (Abb. 2) (17).

Es bildet sich danach im Molverhältnis 1:1 zuerst das Orthosilicat, aus diesem bilden sich dann in zweiter bzw. dritter Reaktion die anderen Silicate ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ und $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bzw. $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). So sieht es auch bei allen

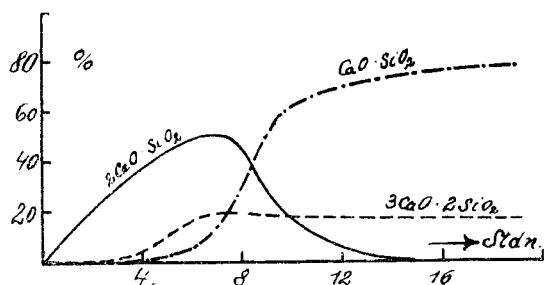


Abb. 1.

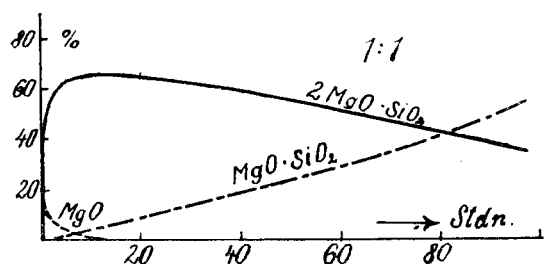


Abb. 2.

anderen bisher untersuchten Systemen aus. Man kann sich das schematisch am besten folgendermaßen vorstellen (Abb. 3):

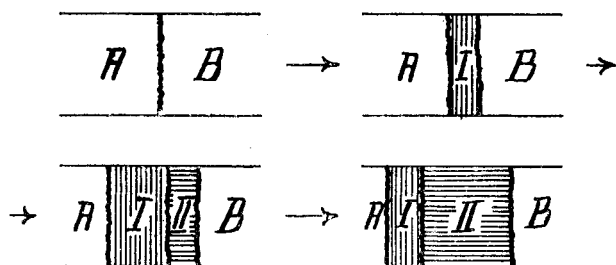


Abb. 3.

An der Berührungsfläche der beiden Ausgangsstoffe entsteht zuerst die Verbindung I, die basischer sein möge als Verbindung II. Solange die Diffusion der Ausgangskomponenten durch I schnell genug vonstatten geht, ist diese Verbindung das einzige Reaktionsprodukt. Sowie das aber nicht mehr der Fall ist, weil entweder das eine Oxyd zum größeren Teil verbraucht ist oder die Diffusionsgeschwindigkeit wegen der zunehmenden Dicke von I zu klein geworden ist, reagieren an der Berührungsfläche I — saures Oxyd und diese miteinander zu Verbindung II, wodurch langsam I verbraucht wird. Diese Vorstellung deckt sich gut mit den Erfahrungen und mit dem experimentell ermittelten Kurvenverlauf.

Es konnte weiterhin gefunden werden, daß eine Verbindung stets ausgezeichnet in ihren Bildungsbedingungen gegenüber den anderen ist. Ich kann sehr starke Änderungen der Temperatur vornehmen, ich kann das Mischungsverhältnis variieren, ich kann die Herstellungsart verändern, als Primärprodukt finden wir in den allermeisten Fällen nur eine ganz bestimmte Substanz. In der nachstehenden Tabelle sind die bisher bekannten Systeme zusammengestellt, und zwar nach wachsender Wertigkeit des sauren

Oxyds. Dabei sind außer den Systemen, deren Zustandsdiagramm genau bekannt ist, auch solche mit in die Tabelle aufgenommen, bei denen man nicht weiß, wie viele und welche Verbindungen aus dem Schmelzfluß sich bilden, dafür ist aber genau bekannt, daß bei der Reaktion im festen Zustande nur eine bestimmte bisher darstellbar war.

System	Verbindungen, die aus dem Schmelzfluß entstehen	Primärprodukt bei den Reaktionen im festen Zustande
$\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	3:1, 5:3, 1:1, 3:5	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (18)
$\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	3:1, 2:1, 1:1	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (19)
$\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	2:1, 1:1	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (20)
$\text{MgO} - \text{SiO}_2$	2:1, 1:1	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (17)
$\text{CaO} - \text{SiO}_2$	3:1, 2:1, 3:2, 1:1	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (16)
$\text{SrO} - \text{SiO}_2$	2:1, 1:1	$2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ (17)
$\text{BaO} - \text{SiO}_2$	2:1, 1:1, 2:3, 1:2	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ (17)
$\text{MgO} - \text{TiO}_2$	2:1, 1:1	$2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ (?) (21)
$\text{PbO} - \text{MoO}_3$	2:1, 1:1	$\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$ (22)
$\text{PbO} - \text{WO}_3$	2:1, 1:1	$\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ (22)
$\text{CaO} - \text{MoO}_3$	Zustandsdiagramm unbekannt, bisher nur 1:1 dargestellt	$\text{CaO} \cdot \text{MoO}_3$
$\text{CaO} - \text{WO}_3$		$\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$
$\text{BaO} - \text{MoO}_3$		$\text{BaO} \cdot \text{MoO}_3$
$\text{BaO} - \text{WO}_3$		$\text{BaO} \cdot \text{WO}_3$
$\text{MeO} - \text{UO}_3$	Zustandsdiagramm unbekannt, bisher wasserfrei 1:1 und 1:2 dargestellt	$\text{MeO} \cdot \text{UO}_3$ (14)
(Me = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni)		

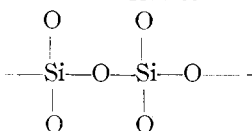
In welchem Ausmaße die Bildung des Primärproduktes gegenüber den anderen Stoffen begünstigt ist, ist natürlich bei den einzelnen Systemen verschieden. So bildet sich bei den Bleimolybdaten und -wolframaten nur die Verbindung 1:1, und die andere ist durch Reaktion im festen Zustande überhaupt noch nicht dargestellt worden. Im System $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ ist das Orthosilicat sehr stark bevorzugt gegenüber dem Metasilicat, während bei den Ca-Silicaten sehr bald aus dem Orthosilicat über $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ das Metasilicat entsteht.

Aus der Tabelle geht nun mit großer Deutlichkeit hervor, daß bei den Aluminaten und dem Ca-Ferrit als Primärprodukt stets die Verbindung im Verhältnis 1:1, bei den Silicaten und Mg-Titanaten dagegen die Orthoverbindungen und bei den sauren Oxyden 6 wertiger Elemente die normalen einfachen Verbindungen vorkommen. Das muß selbstverständlich eine tiefere Ursache haben. Wenn wir sie erfassen wollen, müssen wir zunächst die Kräfte kurz schildern, die überhaupt zu einer kristallisierten Verbindung im festen Zustande führen. Diese sind:

1. Genügende Beweglichkeit der Gitterbausteine in den Ausgangskomponenten.
2. Diffusionsmöglichkeit durch das Reaktionsprodukt.
3. Positive Wärmetönung bei der Bildung aus den Oxyden.
4. Überschreiten der Aktivierungsenergie, wodurch das Entstehen freier Moleküle ermöglicht wird.
5. Möglichkeit zur Kristallkeimbildung der neuen Verbindung und genügende Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallkeime.

Während der in Punkt 1 aufgezeichnete Reaktionsfaktor für alle entstehenden Verbindungen eines Systems gleich groß ist, sind alle anderen verschieden. Es kommt nun darauf an, festzustellen, welche von ihnen maßgebend für die bevorzugte Bildung einer bestimmten Verbindung sind. Man könnte zunächst glauben, daß die Wärmetönung eine gewisse Rolle spielt, d. h. diejenige Molekülarart entsteht zuerst, die die größere Bildungswärme besitzt. Das ist aber sicherlich nicht der Fall. Handelt es sich doch hier um Reaktionsgeschwindigkeiten genau der gleichen Art wie bei Reaktionen im Gas oder in Lösung, bei denen auch nicht die Wärmetönung für die Umsetzung maßgebend zu sein braucht. Eine ausschlaggebende Rolle dagegen

werden Aktivierungsenergie und Kristallkeimbildung spielen. Leider können wir über die erste hier noch gar keine Aussagen machen. Anders ist es mit der Kristallkeimbildung; bei den Erdalkalisilicaten, bei denen als Primärprodukt die Orthosilicate gefunden wurden, die Bildungsbedingungen für diese also besser sind als für die Metasilicate, wissen wir, daß einmal die Orthosilicateschmelzen ein viel rascheres, häufig spontanes Kristallisationsvermögen zeigen als die Metasilicate; wir wissen weiter, daß die sauren Silicate leichter zum Glas neigen als die basischen, und schließlich wissen wir, daß aus dem Magma zuerst die Orthosilicate auskristallisieren und dann die Metasilicate folgen. Alles das berechtigt uns zu der Folgerung, daß auch bei der Reaktion im festen Zustande die Bildung der Orthosilatkristalle leichter vonstatten gehen muß als die der Metasilatkristalle. Den Grund dafür können wir auch leicht einsehen. Aus den Strukturuntersuchungen von *Bragg* (23), seiner Schule und anderen Forschern ist bekannt, daß in den Orthosilicaten die Si-Atome von je 4 Sauerstoffatomen unter Bildung eines regelmäßigen Tetraeders umgeben sind, während die Metallionen die einzelnen SiO_4 -Tetraeder verbinden. Die Metasilicate dagegen bauen sich aus langen



Fäden auf, die durch den ganzen Kristall laufen. Die Bildung solcher langen Ketten wird natürlich viel schwieriger vor sich gehen und längere Zeit benötigen als die der einfacher gebauten Orthosilicatstruktur.

Ob wir daraus schließen können, daß die gittermäßig einfacher gebauten Verbindungen bei der Reaktion im festen Zustande stets bevorzugt entstehen, möchte ich noch nicht so ohne weiteres annehmen. Aber möglich ist es schon. Deutet doch noch folgende Tatsache darauf hin, die zwar nicht allein für Reaktionen im festen Zustande maßgebend ist, sondern ganz allgemein auch für das Entstehen von festen kristallisierten Verbindungen aus dem Schmelzfluß: Bei den Systemen $\text{XO} \text{---} \text{Y}_2\text{O}_3$ tritt bei bestimmtem Größenverhältnis der Ionen X und Y die besonders regelmäßig kristallisierende Spinellstruktur auf. Wenn das der Fall ist, dann beherrscht diese so stark das Feld, daß neben ihr überhaupt keine andere Verbindung existenzfähig ist, wie z. B. im System $\text{MgO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \text{---} \text{Fe}_2\text{O}_3$ usw. Sowie aber für ein anderes Ionenverhältnis von X: Y die Spinellstruktur nicht mehr möglich ist, finden sich, soweit überhaupt genauere Untersuchungen gemacht sind, außer der Ver-

bindung 1:1 auch noch andere, wie z. B. im System $\text{CaO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \text{---} \text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{CaO} \text{---} \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Wenn wir auch bisher noch nicht mehr als qualitative Aussagen machen können, so ermutigen uns diese doch zu recht interessanten weiteren Forschungen.

*

Fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen, so stellen wir fest, daß

1. die einfachen physikalisch-chemischen Gesetze über den Verlauf einer Reaktion im festen Zustande auf Grund der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen erforscht werden konnten,
2. die Reaktionsrichtung angegeben werden kann,
3. die Art der Reaktion beim Säureplatzwechsel geklärt wurde,
4. häufig andere Verbindungen als in wäßrigen Lösungen entstehen,
5. der Verlauf beim Auftreten von mehreren Verbindungen bekanntgeworden ist,
6. die Gründe, warum bei letzterem ein bestimmtes Primärprodukt entsteht, qualitativ angegeben werden können.

Schrifttum.

- (1) S. vorhergehende Mitteilung. — (2) *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **163**, 1 [1927], **166**, 31 [1927]; diese Ztschr. **41**, 73 [1928], **47**, 235 [1934]. — (3) *G. Hüttig*, s. folgende Mitt.; *W. Jander* u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 55 [1933]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 435 [1935]. — (4) *G. Hüttig*, s. folgende Mitteilung. — (5) *W. Jander* u. *W. Stamm*, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 65 [1930]; *W. Jander* u. *E. Hoffmann*, ebenda **202**, 135 [1932]. — (6) *W. Jander* u. *W. Stamm*, ebenda **199**, 165 [1931]. — (7) *G. Tammann*, ebenda **149**, 21 [1925]; diese Ztschr. **39**, 869 [1926]. — (8) *van 't Hoff*, Z. physik. Chem. **1**, 166 [1887]. — (9) *C. Tubandt* u. *H. Reinhold*, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 253 [1928]; Z. physik. Chem. Abt. A **140**, 291 [1929]. — (10) *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 113 [1927]. — (11) *J. A. Hedvall*, ebenda ab Band **122**. — (12) *J. A. Hedvall*, diese Ztschr. **44**, 781 [1931]. — (13) *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 398 [1930]. — (14) *G. Tammann* u. *W. Rosenthal*, ebenda **156**, 20 [1926]. — (15) *W. Jander* u. *H. Frey*, ebenda **196**, 321 [1931]. — (16) *W. Jander* u. *E. Hoffmann*, ebenda **218**, 211 [1934]. — (17) *W. Jander* u. *J. Wuhrer*, ebenda **226**, 225 [1936]. — (18) *W. Dyckerhoff*, Diss., Frankfurt/M. 1925. — (19) *G. Grube* u. *G. Heintz*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 797 [1935]. — (20) *J. Konarzewski*, Roczniki Chem. **11**, 607 [1931]; Chem. Ztrbl. **1931**, II, 1619, 3528. — (21) *W. Jander* u. *W. Scheele*, unveröffentlicht. — (22) *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 11 [1928]. — (23) *W. L. Bragg*: The structure of silicates, 2. Aufl. 1932, Leipzig. [A. 114.]

3. Die aktiven Zustände, welche bei Reaktionen durchschritten werden, an denen mehrere feste Stoffe teilnehmen¹⁾.

Von Prof. Dr. GUSTAV F. HÜTTIG, Prag.

(Eingeg. 6. Juli 1936.)

Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

1. Die Änderungen der Eigenschaften eines Pulvergemisches im Verlaufe seiner allmählichen Erhitzung.

Werden zwei feste Stoffe (z. B. ZnO und Fe_2O_3), welche sich miteinander zu einer festen chemischen Verbindung vereinigen können (z. B. ZnFe_2O_4), allmählich erhitzt, so kann der dadurch ausgelöste Reaktionsablauf über Zwischenzustände führen, welche nicht mehr die Eigenschaften des ursprünglichen Gemisches und noch nicht diejenigen der fertigen chemischen Verbindung haben. Die in diesem Zwischengebiet auftretenden Eigenschaften können spezifisch grundsätzlich verschieden sein sowohl von denen

des Ausgangsgemisches als auch des Endproduktes, und ihre zeitlichen Veränderungen können mannigfache, oft durch maximale Reaktivität und sonstige hohe Aktivität gekennzeichnete Wendepunkte durchschreiten. Unterbricht man das Erhitzen an irgendeiner Stelle dieses Zwischengebietes und kühlt (z. B. auf Zimmertemperatur) ab, so zeigt der während der Erhitzungsperiode erreichte Zwischenzustand bei den tieferen Temperaturen keine nachweisbaren weiteren Veränderungen mehr auf, er ist also einer präparativen Darstellung und einer bei Zimmertemperatur bequem ausführbaren Untersuchung zugänglich.

Da diese Vorgänge am ausführlichsten an der Vereinigung oder sonstigen Wechselwirkung zweier fester

¹⁾ Aktive Oxyde. 101. Mitteilung.