

der Untersuchung; die anschließenden kinetischen Studien führten direkt zur Lösung der beiden oben gestellten Hauptfragen.

Die Frage, ob der Triplett-Zustand des Chinons für die Reaktion mit dem Substrat verantwortlich sei, ließ sich durch die Untersuchung der Abklingdauer des Triplett-Zustandes und die Bildungsgeschwindigkeit des Radikals QH beantworten. Wenn sich das Radikal RH aus dem Triplett-Zustand QT bildet, dann ist

$$d[RH]/dt = k[QT]$$

Gleichzeitige photoelektrische Registrierung der Absorption der beiden Stoffe (Abb. 6) ergab, daß dies nicht der Fall war, und daß die Bildungsgeschwindigkeit des

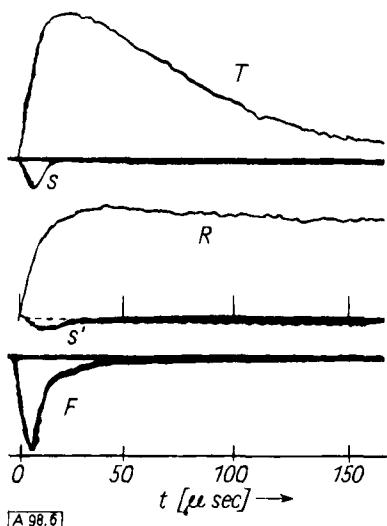


Abb. 6. Durochinon: photoelektrische Registerierung von Triplett (T, bei 490 mμ), Radikal (R, bei 405 mμ) und Blitzlicht (F bzw. S)

Radikals RH zwar proportional der Blitzintensität (und damit der Singulett-Konzentration) war, aber keine Korrelation mit der Triplett-Konzentration aufwies. Das reaktive Zwischenprodukt Q* ist also der angeregte Singulett-Zustand des Chinons.

Die Möglichkeit, zwischen Wasserstoff- und Elektronenübergang als primärer Reaktion des angeregten Zustandes zu unterscheiden, schien zunächst nicht so vielversprechend zu sein, da die Einstellung des Säure-Base-Gleichgewichts sehr schnell sein muß. In diesem Fall ergab sich aber, daß eine ganz direkte und unzweideutige Unterscheidung dieser beiden Prozesse möglich war. Die Spektren von QH und Q-, obwohl einander sehr ähnlich, erschienen bei 410 und 430 mμ deutlich getrennt. Diese Beobachtung wurde durch Untersuchungen über einen weiten pH-Bereich belegt. In der Gegend von $p_H = 7$ traten beide Produkte auf, und das Intensitätsverhältnis stellte bei konstantem p_H eine Funktion der Zeit dar. Dies konnte nur bedeuten, daß sich das Gleichgewicht (6) nicht sofort einstellt. Wir beobachteten dann direkt die Annäherung an das Gleichgewicht: die Absorption bei 430 mμ, die des Semichinon-Radikal-Ions Q-, war unmittelbar nach dem Blitz sehr schwach und nahm in dem Maße zu, wie die Absorption des QH abnahm (vgl. Abb. 5). Bei letzterem beobachteten wir direkt die Abgabe des Protons und bestimmten die Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses. Die Tatsache, daß das einzige unmittelbar nach dem Blitz zu beobachtende Zwischenprodukt QH ist, obwohl das sich später einstellende Gleichgewicht auf der Seite von Q- liegt, beweist, daß der photochemische Primärprozeß eher eine Wasserstoff-Abspaltung als ein Elektronenübergang ist.

Diese beiden Beispiele sollen zeigen, wie die Blitzlicht-Photolyse durch die direkte Beobachtung der Zwischenprodukte sehr viel genauere Aufschlüsse über Reaktionen geben kann, die nach den üblichen Maßstäben bereits erschöpfend erforscht worden sind. Die Zuordnung der kurzelbigen Spektren ist eine der Hauptschwierigkeiten bei einem Problem wie dem eben beschriebenen; da jedoch immer mehr derartige Spektren aufgenommen und bestimmt werden, wird in künftigen Untersuchungen das Problem der Zuordnung einfacher werden. Zur Zeit werden rasche Fortschritte in der Aufnahme derartiger Spektren gemacht, vor allem bei aromatischen Molekülen, und ein weites Gebiet der Chemie steht nun der quantitativen kinetischen Forschung offen.

Eingegangen am 17. Mai 1960 [A 98]

Chemische Transportreaktionen und ihre Anwendungen

VII. Mitteilung über chemische Transportreaktionen

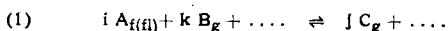
Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER*)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westfalen

Zahlreiche anorganische Stoffe können bei erhöhter Temperatur über die Gasphase wandern, wenn durch heterogene, reversible Reaktionen flüchtige Produkte entstehen. Die Berechenbarkeit der Vorgänge erleichtert die Anwendung. Chemische Transportreaktionen können bei der Reinigung von Stoffen, bei der Kristallzüchtung, bei der Darstellung nichtstöchiometrisch zusammengesetzter, kristallisierter Stoffe und als Mineralisatorssysteme angewandt werden. Ferner liefern sie Auskunft über die Existenz gasförmiger Verbindungen und über thermodynamische Größen der am Transport beteiligten Stoffe. Schließlich können Transportreaktionen bei Synthesen im Temperaturgefälle und als Reaktionsvermittler bei Umsetzungen zwischen festen Stoffen von Nutzen sein.

Einleitung

Reagiert ein fester (f) oder flüssiger (fl) Stoff mit Gasen unter Bildung nur gasförmiger (g) Reaktionsprodukte (Gl. (1)), so kann der Bodenkörper A von einer Stelle des



*) Eine Monographie von Harald Schäfer über „Chemische Transportreaktionen — Der Transport anorganischer Stoffe über die Gasphase und seine Anwendungen“ wird im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., demnächst erscheinen.

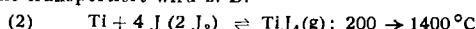
Reaktionsraumes zu einer anderen transportiert werden, wenn ein Wechselspiel von Hin- und Rückreaktion stattfindet.

Bunsen¹⁾ erkannte bereits, daß Eisenoxyd beim Erhitzen im Temperaturgefälle wandert, wenn Chlorwasserstoff zugegen ist. Seither sind zahlreiche weitere Transportvorgänge gefunden worden, so z. B. die Wanderung von Gold in Chlor-Atmosphäre nach Biltz, Fischer und Juza²⁾. Erinnert sei ferner an die Jodidmethode

¹⁾ R. Bunsen, J. prakt. Chem. 56, 53 [1852].

²⁾ W. Biltz, W. Fischer u. R. Juza, Z. anorg. allg. Chem. 176, 121 [1928].

nach van Arkel und de Boer³), bei der das Metall an einen Glühdraht transportiert wird z. B.



Der Pfeil zwischen den Temperaturangaben kennzeichnet hier, wie auch später, die Richtung des Bodenkörpertransports.

Außer mit Elementen liegen auch mit Oxyden, Sulfiden, Seleniden, Telluriden, Chloriden, Bromiden, Jodiden und Oxydhalogeniden sowie mit Doppelsulfiden und -seleniden, Phosphiden und Arseniden Transportexperimente vor. Die Übertragung der Arbeitsweise auf zahlreiche andere Stoffgruppen wird zweifellos möglich sein.

Soll ein gegebener Bodenkörper A transportiert werden, so gilt es zunächst, das geeignete Transportmittel B zu finden und die günstigste Arbeitsbedingung auszuwählen. Deshalb ist es wichtig, daß Transporterscheinungen vorhersehbar sind: Neben der Reversibilität der transportierenden Reaktion ist ein Konzentrationsgefälle und das Auftreten einer Gasbewegung notwendig.

Das Konzentrationsgefälle kann vor allem durch Temperaturunterschiede im Reaktionsraum erzeugt werden; dabei wandert der Bodenkörper je nach dem Vorzeichen der Reaktionsenthalpie zur kälteren oder zur heißeren Zone. Ein Konzentrationsgefälle kann jedoch auch dadurch verursacht werden, daß der zu transportierende Stoff A am Ausgangsort und am Abscheidungsort einen unterschiedlichen Energieinhalt besitzt. Dies trifft z. B. zu, wenn ein amorpher Stoff durch Transport in einen kristallisierten übergeht.

Die Gasbewegung findet in einem geschlossenen Raum, je nach herrschendem Gesamtdruck, bevorzugt durch Molekularströmung, durch Diffusion oder durch Konvektion statt. Außerdem kann auch in offener Anordnung im strömenden Gas transportiert werden.

Besondere Beachtung verdient der Spezialfall, bei dem die heterogene Reaktion so schnell abläuft, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht am Bodenkörper einstellt. Die Gasbewegung ist dann für den Gesamtorgang geschwindigkeitsbestimmend. Sehr häufig sind derartige Verhältnisse wenigstens mit guter Näherung verwirklicht. Wird der Stoff A nach Gl. (1) transportiert und bezeichnet $P_{C(2)}$ den Gleichgewichtsdruck am Ausgangsbodenkörper, $P_{C(1)}$ aber den Gleichgewichtsdruck am Abscheidungsort, so ergibt sich die transportierte Menge des Bodenkörpers A aus der Partialdruckdifferenz $\Delta P_C = P_{C(2)} - P_{C(1)}$ und der bewegten Gasmenge. Die Bedeutung der thermodynamisch berechenbaren Größe ΔP_C wird dadurch offenbar. Diese Verhältnisse können in allen Einzelheiten behandelt werden; hier sei nur die Grundregel hervorgehoben, daß ein erheblicher Transporteffekt dann zu erwarten ist, wenn das transportierende Gleichgewicht nicht zu einseitig liegt, eine Aussage, die wieder unmittelbar mit der Größe von ΔP_C zusammenhängt⁴). Die damit gegebene Erleichterung in der Auswahl transportierender Systeme führt zu einer gezielten Anwendung chemischer Transportreaktionen, die deshalb von Interesse ist, weil diese Arbeitsweise zahlreiche, aber z. T. noch wenig erschlossene Anwendungsbiete besitzt.

Experimentelles

Bei der praktischen Ausführung von Transportexperimenten wählt man neben Strömungs- und Glühdrahtanordnungen oftmals abgeschmolzene Ampullen aus Glas oder Quarz, die, gegebenenfalls unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, mit den Reaktionspartnern beschickt

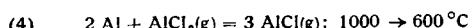
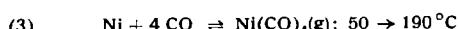
³⁾ A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, ebenda 148, 345 [1925]; Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 13, 405 [1934].

⁴⁾ H. Schäfer, H. Jacob u. K. Etzel, Z. anorg. allg. Chem. 286, 42 [1956].

werden. Es sind mehrere Fälle bekannt, bei denen schon Mikrogramme des Transportmittels bedeutende Bodenkörpermengen transportieren⁵⁻⁸). Wegen Einzelheiten der Arbeitsweisen sei auf die Originalarbeiten⁴⁻⁹) verwiesen.

Trennung und Reinigung

Die Trennung und Reinigung von Stoffen mit Transportreaktionen liegt nahe. Oftmals gehen hierbei nur Bruchteile (z. B. einige Prozent oder weniger) der ursprünglichen Fremdstoffgehalte in das Transportierte über. Die Jodidmethode nach van Arkel und de Boer spielt bei der Darstellung reiner Metalle eine wichtige Rolle. Auch der im technischen Maßstab zur Gewinnung von reinem Nickel ausgeführte Mond-Prozeß nutzt eine Transportreaktion aus:



Die Reinigung von Aluminium nach Gl. (4) ist besonders von Groß^{10, 11}) untersucht worden. Berylliumoxyd kann bei 1500 °C im Wasserdampfstrom zu Orten niedrigerer Temperatur transportiert und so vom zurückbleibenden Aluminiumoxyd getrennt werden^{12, 13}). Dieser Transport geschieht vermutlich nach Gl. (5)¹⁴). Bei zahlreichen anderen Stoffgruppen kann man den Transport ebenfalls zu



Trennungen ausnutzen. Dabei kann es auch vorteilhaft sein. Verunreinigungen während des Transportvorganges durch Fremdstoffe zu binden oder den Hauptbestandteil am Ausgangsort zu lassen und die Beimengungen abzutransportieren.

Mineralisatorsysteme

Mineralisatoren beschleunigen die Umwandlung eines metastabilen oder auch amorphen oder feinteiligen Feststoffs in die kristallisierte, stabile Form. In der Regel dienen schmelzende, als Lösungsmittel wirkende Stoffe als Mineralisatoren. Der gleiche Effekt kann durch Zugabe transportierender Gase erreicht werden. Hierbei können schon minimale Mengen des Transportmittels ausreichen. Die Gasphase greift die instabile Form an und scheidet die stabile ab. Dadurch wird die Zahl der Mineralisatorsysteme erheblich vermehrt. Dies ist besonders deshalb bemerkenswert, weil der Einbau von Mineralisatorbestandteilen in die feste Phase die Stabilitätsverhältnisse verschieben kann. Durch Anwendung verschiedener Mineralisatoren läßt sich diese Frage prüfen. Interessant ist in diesem Sinne die Mineralisatorwirkung des Tantalpentachlorids auf Siliciumdioxid, die auf den Transportvorgang Gl. (6) zurückzuführen ist. Diese und andere Transportreaktionen könnten bei



der Untersuchung der in letzter Zeit umstrittenen Stabilitätsverhältnisse der SiO_2 -Modifikationen (Tridymit)^{15, 16} von Nutzen sein.

⁵⁾ H. Schäfer u. K. Etzel, ebenda 291, 294 [1957].

⁶⁾ H. Schäfer u. K. Etzel, ebenda 301, 137 [1959].

⁷⁾ H. Schäfer, H. Jacob u. K. Etzel, ebenda 286, 27 [1956].

⁸⁾ H. Schäfer u. B. Morcher, ebenda 290, 279 [1957].

⁹⁾ H. Schäfer u. B. Morcher, ebenda 291, 221 [1957].

¹⁰⁾ P. Groß, Rapports Présentés au Congrès International de l'Aluminium 1, 167 [1954].

¹¹⁾ P. Groß, Catalytic Distillation of Aluminium, Proc. Sympos. on Refining of Non-Ferrous Metals, London 1950.

¹²⁾ C. A. Hutchison u. J. G. Malm, J. Amer. chem. Soc. 71, 1338 [1949].

¹³⁾ J. G. Malm u. C. A. Hutchison, AP. 2531143 [19. 11. 1948]; Chem. Zbl. 1951, 11, 2095.

¹⁴⁾ L. I. Großweiner u. R. L. Seifert, J. Amer. chem. Soc. 74, 2701 [1952].

¹⁵⁾ Ö. W. Flörke, Ber. dtsc. keram. Ges. 32, 369 [1955]; Naturwissenschaften 43, 419 [1956] und frühere Arbeiten.

¹⁶⁾ V. G. Hill u. R. Roy, Trans. Brit. ceram. Soc. 57, 496 [1958].

Wegen des Unterschieds im Energieinhalt von Anfangs- und Endbodenkörper kann bei Mineralisatorreaktionen isotherm — also ohne Temperaturgefälle — gearbeitet werden.

Bei der Messung heterogener Gleichgewichte verhalten sich Reaktionen, die Transporteigenschaften besitzen, besonders günstig. Der Bodenkörper liegt dann — wegen des Mineralisatoreffekts — niemals in undefiniert feinteiliger Form vor. Die gemessenen thermodynamischen Größen entsprechen dem Bodenkörper in der stabilen, makroskopisch kristallisierten Form.

Kristallzüchtung

Für die Herstellung von Einkristallen bieten Transportreaktionen neue Möglichkeiten. Sollen Kristalle mit etwa 0,1 bis 0,5 mm Größe gewonnen werden, wie sie für röntgenographische Strukturuntersuchungen erwünscht sind, so kann ein transportierendes System schon bei eintacher Temperung ohne Temperaturgefälle zum Ziele führen (Mineralisatorwirkung). Meistens ist es jedoch günstiger, wenn man den Bodenkörper im Temperaturgefälle wandern läßt. Auch mit Stoffen, die weder aus Lösung, noch aus Schmelzen oder durch Sublimation in Kristallen erhalten werden können, führt die Transportmethode oftmals zum Ziel. So wurden z. B. nach Gl. (7) bis (14) Kristalle verschiedener Oxydchloride gewonnen.

- (7) $\text{AlOCl} + \text{NbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 0,5 \text{ Al}_2\text{Cl}_6(\text{g}) + \text{NbOCl}_3(\text{g})$; $400 \rightarrow 380^\circ\text{C}$ ¹⁷⁾
- (8) $\text{FeOCl} + 2 \text{ HCl} \rightleftharpoons 0,5 \text{ Fe}_2\text{Cl}_6(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$; $\sim 350^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾
- (9) $\text{VOCl} + 2 \text{ VCl}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{VOCl}_3(\text{g}) + 2 \text{ VCl}_3(\text{g})$; $800 \rightarrow 700^\circ\text{C}$ ¹⁹⁾
- (10) $2 \text{ CrOCl} + \text{CrCl}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ CrCl}_3(\text{g})$; $1000 \rightarrow 840^\circ\text{C}$ ¹⁹⁾
- (11) $\text{NbOCl}_2 + \text{NbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NbOCl}_3(\text{g}) + \text{NbCl}_4(\text{g})$; $370 \rightarrow 350^\circ\text{C}$ ²⁰⁾
- (12) $\text{TaOCl}_2 + \text{TaCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TaOCl}_3(\text{g}) + \text{TaCl}_4(\text{g})$; $500 \rightarrow 400^\circ\text{C}$ ²⁰⁾
- (13) $\text{MoOCl}_4 + \text{MoCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MoOCl}_3(\text{g}) + \text{MoCl}_4(\text{g})$; $350 \rightarrow 300^\circ\text{C}$ ^{*) 21)}
- (14) $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl} + 4 \text{ NbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 7 \text{ NbOCl}_3(\text{g})$; $610 \rightarrow 580^\circ\text{C}$ ²⁰⁾

Die beim Aluminiumoxydchlorid vorliegenden Verhältnisse sind charakteristisch: AlOCl entsteht in röntgenamorpher Form, wenn das AlCl_3 -Äther-Addukt bei 200°C zerstetzt wird²²⁾. Andere AlOCl -Synthesen^{23, 24)}, bei denen z. B. Oxyde bei 300 bis 400°C mit AlCl_3 umgesetzt werden, liefern röntgenkristalline Präparate. Eine weitere Steigerung der Kristallitgröße durch Temperaturerhöhung ist wegen des thermischen AlOCl -Zerfalls ausgeschlossen. Auch Lösungsmittel sind für AlOCl nicht bekannt. Der durch Berechnung als thermodynamisch günstig ermittelte Transport nach Gl. (7) liefert schließlich die für Röntgenaufnahmen benötigten AlOCl -Einkristalle¹⁷⁾.

Gelegentlich ergibt der Transport im Temperaturgefälle nur eine feinkristalline Substanz, weil die Keimbildungshäufigkeit zu groß ist. In solchen Fällen kann man die Übersättigung durch Wahl eines kleinen Temperaturgradienten gering halten und dadurch die Größe der Kristallchen steigern. Erste Versuche²⁵⁾ sprechen dafür, daß die

¹⁷⁾ H. Schäfer, unveröffentl. (1958).

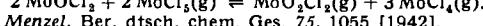
¹⁸⁾ H. Schäfer, Z. anorg. Chem. 260, 279 [1949]. Dort weitere Literatur.

¹⁹⁾ H. Schäfer u. F. Wartenpfuhl, unveröffentl. (1959).

²⁰⁾ H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²¹⁾ H. Schäfer u. J. Tillack, unveröffentl. (1960).

^{*)} Das transportierende Gleichgewicht wurde analog zu den gesicherten Reaktionen mit NbOCl_2 und TaOCl_2 formuliert. Denkbar wäre aber auch die Reaktion



²²⁾ W. Menzel, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1055 [1942].

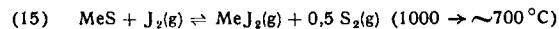
²³⁾ H. Schäfer, C. Göser u. L. Bayer, Z. anorg. allg. Chem. 263, 87 [1950].

²⁴⁾ H. Schäfer, F. E. Wittig u. W. Witborn, ebenda 297, 48 [1958].

Temperung mit einer z. B. um $\pm 10^\circ\text{C}$ um einen Mittelwert pendelnden Temperatur („Pendelofen“) besonders günstig ist. Man verwendet ein Gemenge von feingepulvtem und von unzerkleinertem Ausgangsbodenkörper, fügt die für den Transport notwendigen Stoffe zu und läßt das System im „metastabilen“ Temperaturbereich²⁶⁾ pendeln. Neue Kristallkeime werden dann nicht gebildet, jedoch wachsen die größeren Kristalle unter Aufzehrung der kleinen.

Zur Züchtung großer Einkristalle ist die Sublimation bisher nur selten benutzt worden²⁸⁾. Daher ist die Arbeitstechnik für den Weg über die Gasphase nur wenig entwickelt. Von Interesse ist jedoch, daß durch „Sublimation“ von Cadmiumsulfid ($1250 \rightarrow 1150^\circ\text{C}$) in H_2S oder Inertgas CdS -Kristalle von mehr als 50 g Gewicht gewonnen wurden^{27, 28)}. Da die Gasphase im Gleichgewicht mit festem CdS im wesentlichen Cd -Atome und S_2 -Moleküle enthält²⁹⁾, muß beim Wachsen des Kristalles — ähnlich wie bei Transportreaktionen — eine chemische Reaktion stattfinden.

Systematische Untersuchungen liegen bei hydrothermalen Kristallzüchtungen (Quarz) vor²⁶⁾, die als Transportreaktionen mit flüssiger Phase oder mit hochgespanntem Wasserdampf aufgefaßt werden können. In günstigen Fällen, wenn nämlich die Keimbildungshäufigkeit selbst bei erheblicher Übersättigung gering ist, liefern Transportreaktionen schon in einfachen Rohren bis zentimetergroße Kristalle. Schöne Beispiele hierfür hat Nitsche^{30, 31)} gefunden, der Sulfide und Selenide nach Gl. (15)



transportierte. Quarzampullen wurden mit einigen g Sulfid und 5 bis 6 mg Jod/ccm als Transportmittel beschickt, was Jod-(Anfangs)drucken von etwa 2 atm entspricht. Die Zeiten für das Wachsen der Kristalle lagen zwischen 12 und 40 h. Die Arbeitsweise hat sich mit den Verbindungen ZnS , CdS , MnS , SnS_2 , In_2S_3 , ZnIn_2S_4 , CdIn_2S_4 , HgIn_2S_4 , ZnSe , CdSe , ZnIn_2Se_4 und CdIn_2Se_4 bewährt.

Einkristallfäden (Whisker), die bei nur geringer Übersättigung mit Hilfe von Schraubenversetzungen wachsen und die wegen ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften, z. B. ihrer außerordentlichen Festigkeit, von größtem Interesse sind, können auch mit chemischen Transportreaktionen gewonnen werden. Genannt sei nur die Herstellung von Einkristallfäden aus α -Aluminiumoxyd nach Gl. (16) (De Vries und Sears³²⁾). In der Gasphase



waren dabei neben Al_2O auch AlO und Al vorhanden³³⁾. Es waren also, genau genommen, mehrere Transportreaktionen gleichzeitig beteiligt.

Nichtstöchiometrische Verbindungen

Beim Studium kristallisierter Stoffe mit variabler Zusammensetzung sind Transportreaktionen besonders nützlich. Wegen der Reversibilität scheidet sich der Gleichgewichtsbodenkörper einheitlich aus der Gasphase ab. Durch Wahl der Gaszusammensetzung ist dann auch die Bodenkörperzusammensetzung festgelegt. Kennzeichnend für diese Verhältnisse ist die Untersuchung über das von

²⁵⁾ H. Schäfer u. H. Wöhrl, unveröffentl. (1960).

²⁶⁾ A. Neuhaus, Chem.-Ing. Technik 28, 155, 350 [1956].

²⁷⁾ D. C. Reynolds u. L. C. Greene, J. appl. Physics 29, 559 [1958].

²⁸⁾ Vgl. auch D. R. Boyd u. Y. T. Sihvonen, ebenda 30, 176 [1959].

²⁹⁾ P. Goldfinger, M. Ackerman u. M. Jeunehomme: Vaporization of Compounds and Alloys at high Temperature. Final Techn. Report, Brüssel 1959.

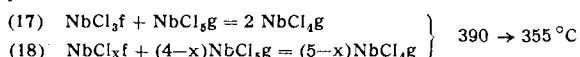
³⁰⁾ R. Nitsche, J. Physics Chem. Solid State, im Druck.

³¹⁾ R. Nitsche, Vortr. 59. Hauptversamml. Dtsch. Bunsen-Ges., Bonn, Mai 1960. Vortr. Univ. Münster (Westf.), 30. Mai 1960.

³²⁾ R. C. De Vries u. G. W. Sears, J. chem. Physics 31, 1256 [1959].

³³⁾ G. de Maria, J. Drowart u. M. G. Inghram, ebenda 30, 318 [1959].

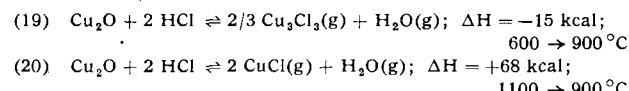
$\text{NbCl}_{2,07}$ bis $\text{NbCl}_{3,13}$ reichende Homogenitätsgebiet des Niobtrichlorids, die erst durch die Anwendung der Transportreaktion



ermöglicht wurde^{34, 35}). Inzwischen hat sich die Transportmethode auch in anderen Fällen bei der Untersuchung von Homogenitätsgebieten und bei der Herstellung von Einkristallen nichtstöchiometrisch zusammengesetzter Verbindungen bewährt.

Die transportierenden Gasmoleküle

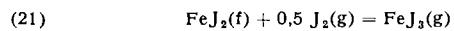
Transportbeobachtungen liefern qualitative und quantitative Informationen über die an der Reaktion beteiligten gasförmigen Moleküle. So beweist z.B. die Transportierbarkeit von Gold ($1050 \rightarrow 600^\circ\text{C}$) bei Zugabe kleiner Jodmengen, daß ein gasförmiges Goldjodid existiert, das in endothermer Reaktion entsteht³⁶). Besonders charakteristisch sind sogenannte „Umkehrpunkte“^{5, 8}) und „kritische Zersetzungspunkte“⁸). Es sind dies Versuchsbedingungen, bei denen sich die Wanderungsrichtung des Bodenkörpers im Temperaturgefälle umkehrt. Am Transport sind in solchen Fällen gleichzeitig exotherme und endotherme Gleichgewichte beteiligt, deren Transportleistungen sich am Umkehrpunkt kompensieren. Dies gilt z.B. für den Transport des Kupfer(I)-oxyds in Gegenwart von Chlorwasserstoff⁵):



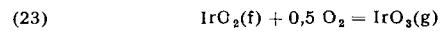
Reicht ein geeignet beschicktes Rohr im Temperaturgefälle von 600 bis 1100°C , so wandert Cu_2O von beiden Rohrenden zur Mitte hin. Aus Transportexperimenten, insbesondere aber aus beobachteten Umkehrpunkten, lassen sich thermodynamische Größen ableiten. Kennt man z.B. das beteiligte exotherme Gleichgewicht und die experimentell ermittelte Umkehrbedingung, so ist daraus das endotherme Gleichgewicht berechenbar. Auf diesem Wege wurde unter anderem die Bildungsenthalpie des Kohlenstoffmonosulfids bestimmt³⁷).

Kombination mit anderen Reaktionen

Chemische Transportreaktionen können mit anderen Umsetzungen kombiniert werden. Synthesen im Temperaturgefälle liefern reine und wohlkristallisierte Stoffe. Eine der ältesten Synthesen dieser Art ist die des Eisen(II)-jodids nach Guichard³⁸). Dabei werden in einem geschlossenen Rohr Eisenspäne mit Jod erhitzt. Das Eisen wird auf 530°C , die kälteste Stelle des Rohres mit dem Jodvorrat auf 180°C gehalten. Das entstehende FeJ_2 besitzt bei 530°C einen nur kleinen Sättigungsdruck. Es wird über das gasförmige FeJ_3 (bzw. Fe_2J_6) zu mittleren Temperaturen transportiert³⁹).



Als weiteres Beispiel sei die Darstellung von Iridiumdioxid genannt⁴⁰). Wird das Metall in Sauerstoffatmosphäre auf 1000 bis 1100°C erhitzt, so bedeckt es sich mit einer Oxydschicht und die Umsetzung bleibt unvollständig. Viel zweckmäßiger ist es, Gl.(22)



³⁴) H. Schäfer, Angew. Chem. 67, 748 [1955].

³⁵) H. Schäfer u. K. D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 [1959].

³⁶) H. Schäfer u. B. Morcher, unveröffentl. (1955).

³⁷) H. Schäfer u. H. Wiedemeier, Z. anorg. allg. Chem. 296, 241 [1958].

³⁸) M. Guichard, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 145, 807 [1907].

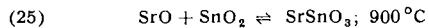
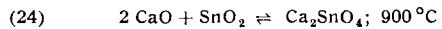
³⁹) H. Schäfer u. W. J. Hönes, Z. anorg. allg. Chem. 288, 62 [1956].

⁴⁰) H. Schäfer u. H.-J. Heitland, ebenda 304, 249 [1960].

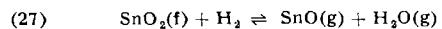
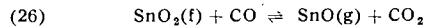
mit der Transportreaktion (23) zu kombinieren. Man schickt einen Sauerstoff-Strom über das erhitzte Metall und wendet so viel Iridium an, daß sich der IrO_3 -Gleichgewichtsdruck wenigstens grob einstellt. Das gasförmige Iridiumtrioxyd gelangt im Sauerstoffstrom zu kälteren Stellen des Reaktionsraumes und zerfällt dort unter Abscheidung sehr gut ausgebildeter IrO_2 -Kristalle. Das so gewonnene Iridiumdioxid hat andere Eigenschaften als die aus wässriger Lösung gefällten Präparate.

Reaktionen fester Stoffe

Die Förderung von Reaktionen zwischen festen Ausgangsstoffen stellt ein weiteres Anwendungsgebiet für Transportvorgänge dar. Sind an einer Reaktion nur feste Stoffe beteiligt, so muß der Stofftransport durch Diffusion an den Berührungsstellen der Körner vor sich gehen. Die Kontaktflächen sind klein verglichen mit der Kornoberfläche. Wegen der Volumenänderung wird sich der Kontakt zwischen den Körnern bei fortschreitender Reaktion in der Regel noch verschlechtern. Immer dann, wenn die Diffusion im festen Zustand an den Kontaktstellen für den Gesamtorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte es förderlich sein, wenn einer der Feststoffe mit Hilfe einer Gasphase zur Oberfläche des anderen transportiert werden kann. Es wird dann gewissermaßen der nichttransportierbare Feststoff in einer „gasförmigen Lösung“ des transportierbaren Feststoffes erhitzt. An der Kornoberfläche scheidet sich dieser transportierbare Stoff bei isothermer Arbeitsweise nicht als eigene Phase ab; er steht jedoch in dem Maße zur Verfügung, wie er durch die zu fördernde Reaktion verbraucht wird. Ein charakteristisches Beispiel haben bereits Tamara und Mitarb.^{41, 42}) beobachtet: Die Reaktionen (24) und (25) laufen bei Zugabe von Reduktionsmitteln (H_2 , CO , C) sehr viel schneller ab, und bei



räumlicher Trennung der Ausgangsstoffe wandert das SnO_2 zum CaO und reagiert dort. Dies ist verständlich, denn SnO_2 wird nach Gl. (26) und (27) über das gasförmige



SnO ⁴³) zum Erdalkalioxyd transportiert und steht dort durch Rückreaktion zur Verfügung. Die Möglichkeit, Feststoffreaktionen durch Transportvorgänge außerordentlich zu beschleunigen, kann durch verschiedene weitere Beispiele belegt werden. Besonders der Weg, die festen Ausgangsstoffe räumlich zu trennen und sie „über eine Transportreaktion zu verbinden“, bietet weitere Vorteile. Man wird von der sonst bei Feststoffreaktionen bestehenden Notwendigkeit frei, stöchiometrische Ausgangsmengen anzuwenden. Die Zusammensetzung des Endproduktes wird durch die Stöchiometrie bestimmt, da der Transport (z.B. von SnO_2) bei isothermer Arbeitsweise aufhört, wenn der nicht transportierbare Feststoff (z.B. CaO) vollständig umgesetzt ist. Die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes liefert also eine zusätzliche Information⁴⁴).

Mit den in dieser Arbeit eigentlich nur angedeuteten Gebieten sind die Anwendungsmöglichkeiten chemischer Transportreaktionen nicht erschöpft. Außerdem gibt es viele Varianten. Auf manchen Gebieten liegen bereits vielseitige Erfahrungen vor.

Eingegangen am 14. September 1960 [A 94]

⁴¹) S. Tamara u. N. Ando, ebenda 184, 385 [1929]; 195, 309 [1931].

⁴²) S. Tamara u. H. Sakurai, ebenda 206, 49 [1932].

⁴³) H. Spandau u. E. J. Kohlmeier, ebenda 254, 65 [1947].

⁴⁴) H. Schäfer u. K. D. Dohmann, ebenda 299, 197 [1959].