

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

75. JAHRGANG

NR. 8 · SEITE 353–392

21. APRIL 1963

Reaktionen im festen Zustand [*]

von DR. H. SCHMALZRIED

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, GÖTTINGEN

Im folgenden werden Festkörperreaktionen beschrieben, die zu Ionenkristallen führen. Das ausführlich bearbeitete Gebiet der Pulverreaktionen wird bewußt nicht erörtert, da einige Parameter wie Korngrößenverteilung und Packungsdichte nur schwer zu bestimmen sind, und es entsprechend schwierig ist, aus solchen Experimenten allgemeine Aussagen über den Stofftransport in Ionenkristallen und über die Mechanismen von Festkörperreaktionen ableiten, auf die es hier im wesentlichen ankommt.

1. Einleitung

Vor etwa 30 Jahren wurden durch die Arbeiten von Schottky und Wagner [1,2] über die Fehlordnung in Ionenkristallen die Voraussetzungen für das Verständnis von Festkörperreaktionen geschaffen. Seitdem weiß man, wie in binären Kristallen mit engem Homogenitätsbereich, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, die Konzentrationen punktförmiger Fehlordnungszentren von den unabhängigen Variablen wie Temperatur, Druck und Aktivität der Einzelbestandteile abhängen. Außerdem wurde der Begriff des Fehlordnungstypus [3,4] schärfer herausgearbeitet: Da jeder Ionenkristall nach außen elektroneutral ist, und da punktförmige Fehlordnungszentren im allgemeinen eine positive oder negative Überschülladung bezogen auf das elektroneutrale Idealgitter besitzen, muß man schließen, daß im Ionenkristall mindestens zwei Arten von Fehlordnungszentren existieren, die entgegengesetzt geladen sind. Da zu erwarten ist, daß sich die Energien für die Bildung der verschiedenen Arten von Fehlordnungszentren genügend voneinander unterscheiden und ihre Konzentrationen exponentiell von diesen Bildungsenergien abhängen, ist die Fehlordnung eines Kristalls häufig durch die beiden in den höchsten Konzentra-

tionen auftretenden, entgegengesetzt geladenen Fehlordnungszentren charakterisiert. Diese konstituieren somit den Fehlordnungstypus.

Bei genügend hohen Temperaturen wird der Stofftransport im Festkörper fast ausschließlich von den punktförmigen Fehlordnungszentren vermittelt. Nach C. Wagner [5] übernehmen die Ionen den Stofftransport und sind damit für den Fortgang der Reaktion verantwortlich, falls das kompakte Reaktionsprodukt die Ausgangsstoffe voneinander trennt. Dann können für die transportierten Ionenmengen Gleichungen angegeben werden, die außer den Konzentrationen und Beweglichkeiten der Fehlordnungszentren nur noch die treibenden Kräfte in Gestalt der freien Bildungsenthalpie der Reaktion enthalten. Um die von der Aktivität der Bestandteile abhängigen Mittelwerte der Fehlordnungskonzentrationen in der Reaktionsschicht angeben zu können, muß der Fehlordnungstypus des Reaktionsproduktes bekannt sein.

2. Der Stofftransport in Ionenkristallen

a) Die Fehlordnung

Da bei Festkörperreaktionen der Stofftransport in Ionenkristallen im wesentlichen über punktförmige Fehlordnungszentren vor sich geht, soll hier noch auf die Fehlordnungstypen in binären und höheren Ionen-

[*] Teilweise vorgetragen auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 12. September 1962 in München. Der Vortrag erscheint im Wortlaut in der Zeitschrift „Die Naturwissenschaften“.
[1] C. Wagner u. W. Schottky, Z. physik. Chem., Abt. B 11, 139 (1930).

[2] C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B, 21, 25 (1933).

[3] W. Schottky, Z. physik. Chem., Abt. B, 29, 335 (1935).

[4] W. Jost u. G. Nehlep, Z. physik. Chem., Abt. B, 32, 1 (1936).

[5] C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B, 34, 309 (1936).

kristallen eingegangen werden. Wie schon betont, treten vorzugsweise zwei Arten von Fehlordnungszentren auf, deren Konzentrationen wegen der Forderung nach Elektroneutralität voneinander abhängen. Bereits in binären Verbindungen sind viele Kombinationen von Fehlordnungszentren möglich. Beispiele sind der Frenkelsche Fehlordnungstyp, bei dem Leerstellen im Kationenteilgitter und die gleiche Anzahl Kationen im Zwischengitterraum auftreten (AgBr); der Schottkysche Fehlordnungstyp mit äquivalenten Konzentrationen von Kationen- und Anionenleerstellen (NaCl) und das Eisenoxyd Fe_{1-x}O (Wüstit), bei dem Leerstellen im Kationenteilgitter durch Defektelektronen (in Form von Fe^{3+}) kompensiert werden.

Bei ternären und höheren Ionenkristallen ist die Zahl der möglichen Fehlordnungstypen noch wesentlich größer, besonders wenn strukturell ungleichwertige Zwischengitterplätze auftreten. Doch läßt sich auch in höheren Ionenkristallen der Fehlordnungstypus bestimmen, wenn man die von der Fehlordnung herrührenden physikalischen Eigenschaften als Funktion der unabhängigen thermodynamischen Variablen mißt. Diese Funktionen hängen in charakteristischer Weise vom Fehlordnungstyp ab [6].

b) Die Beweglichkeit der Gitterbausteine

Sind die Fehlordnungszentren im Gitter beweglich, dann können auch Gitterbausteine transportiert werden. Die Beweglichkeit ist dabei definiert als die mittlere stationäre Geschwindigkeit unter Einwirkung der Einheitskraft. Der Selbstdiffusionskoeffizient ist ein Maß für das Produkt aus Fehlordnungskonzentration und Beweglichkeit derjenigen Defekte, welche die Selbstdiffusion vermitteln. Da er ebenso wie die Fehlordnungskonzentration exponentiell von der Temperatur abhängt, muß diese Abhängigkeit auch für die Beweglichkeit gelten. Zur Deutung dieses Sachverhaltes wird angenommen [7], daß das Ion vor dem Elementarschritt der Diffusion entsprechend seiner mittleren kinetischen Energie kT mit einer Frequenz v in seinem Potentialtopf schwingt. Die Wahrscheinlichkeit, hierbei einmal die Energieschwelle ε zum nächsten unbesetzten äquivalenten Gitterplatz oder Zwischengitterplatz zu überschreiten (je nachdem, ob es sich um Leerstellen- oder Zwischengitterdiffusion handelt), entspricht dem Boltzmannfaktor $\exp(-\varepsilon/kT)$. Diese Deutung des Elementarschrittes der Bewegung von Ionen im Kristall ist stark vereinfacht, denn das Ion und seine nächsten Nachbarn sind Teile eines gekoppelt schwingenden Systems, so daß sich die Schwellenenergie ε aus mehreren Anteilen zusammensetzen muß [8]. Weder die Beweglichkeit noch die Fehlordnungsentnergie lassen sich bis jetzt auf Grund theoretischer Überlegungen einwandfrei berechnen. Bei der Ermittlung aus experimentellen Daten ist zu beachten, daß die Beweglichkeit im allgemeinen mit der Fehlordnungskonzentration verknüpft ist und daß man sich die Information über Einzelgrößen

[6] H. Schmalzried u. C. Wagner, Z. physik. Chem. N.F. 31, 198 (1962).

[7] C. Zener: Imperfections in Nearly Perfect Crystals. Wiley, New York 1952.

[8] St. A. Rice, Physic. Rev. 112, 804 (1958).

durch experimentelle Kunstgriffe wie Dotierung oder Einfrieren des Fehlordnungsgleichgewichtes verschaffen muß [9].

c) Treibende Kräfte

Die Methode der irreversiblen Thermodynamik zeigt, daß die transportierten Stoffmengen in weiten Grenzen den treibenden Kräften proportional sind [10]. Für isotherme Systeme, wie sie bei Festkörperreaktionen, die zu Ionenkristallen führen, wegen des geringen Umsatzes vorausgesetzt werden können, ergibt sich als treibende Kraft der Gradient des elektrochemischen Potentials.

Da die Ionenströme in den Reaktionsschichten wegen der Bedingung der Elektroneutralität miteinander gekoppelt sind, lassen sich die elektrochemischen Einzelpotentiale der Ionen zu den meßbaren chemischen Potentialen der neutralen Ausgangsstoffe zusammenfassen. Im thermodynamischen Gleichgewicht an den Phasengrenzen, wie es für nicht allzu dünne Reaktionsschichten angenommen werden darf, und bei linearem Potentialverlauf innerhalb der Schicht ist daher die treibende Kraft gleich dem Standardwert der freien Reaktionsenthalpie ΔG° , dividiert durch die Dicke der Schicht Δx .

3. Beispiele von Festkörperreaktionen

a) Allgemeines

Es gibt viele Verbindungen, die infolge ihrer hohen Schmelzpunkte und der gleichfalls hohen Schmelzpunkte ihrer Ausgangssubstanzen durch Reaktionen im festen Zustand hergestellt werden. Hierunter fallen technisch so bedeutsame Substanzen wie Spinelle, Ferrite und Titanate. C. Wagner schlug auf Grund von Meßdaten und kristalchemischen Überlegungen die entgegengesetzte Kationendiffusion in der Reaktionsschicht als Mechanismus der Spinellbildung vor und gab hierzu eine phänomenologische Theorie [5]. Im folgenden dehnen wir diese Theorie auf die Anionenwanderung im Reaktionsprodukt aus und diskutieren die Bildung höherer Oxyde, Halogenide und Sulfide an charakteristischen Beispielen.

In Abbildung 1 sind die möglichen Mechanismen der hypothetischen Reaktion $\text{AX} + \text{BX} = \text{ABX}_2$ dargestellt. A und B sind Kationen, X ist das gemeinsame Anion. Die Einkristalle AX und BX (Abb. 1a) sollen miteinander zu einer kompakten Schicht ABX_2 reagieren, welche die Ausgangssubstanzen voneinander trennt. Bei verschwindender Elektronenleitung in ABX_2 kann die Reaktion durch Ionendiffusion weitergehen. Abbildung 1 zeigt die drei Grenzfälle. Die Bedingung der Elektroneutralität erzwingt die Koppelung der Ionenströme. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird im wesentlichen durch denjenigen Diffusionspartner bestimmt, dessen Diffusionskoeffizient zwischen den Koeffizienten der

[9] E. Koch u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B, 38, 295 (1938).

[10] S. R. de Groot: Thermodynamics of Irreversible Processes. North Holland Publishing Company, Amsterdam 1962.

beiden anderen Partner liegt. Ist jedoch die Überführungszahl der Elektronen oder Defektelektronen nicht zu vernachlässigen, dann kann die Gasatmosphäre den

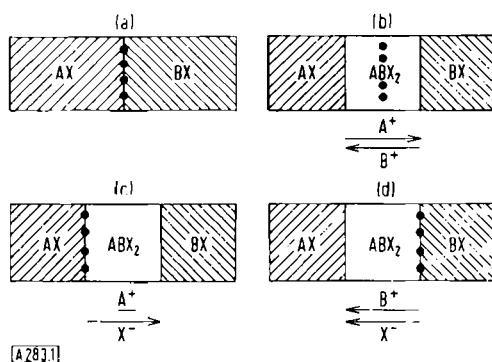


Abb. 1. Mögliche Mechanismen der Reaktion $AX + BX = ABX_2$

- a) Ausgangsstoffe
- b) $2AX + B^+ = ABX_2 + A^+$
 $2BX + A^+ = ABX_2 + B^+$
- c) $BX + A^+ + X^- = ABX_2$
- d) $AX + B^+ + X^- = ABX_2$
- Querschnitt eines Markierungsdrahtes

Stofftransport teilweise übernehmen, während Elektronen oder Defektelektronen durch das Reaktionsprodukt wandern.

Es ist möglich, daß im quasibinären System AX–BX Verbindungen auftreten. Dann sind für die Schichtdicken der Verbindungen im wesentlichen die Produkte aus der Beweglichkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Ions und dem chemischen Potentialgefälle einer Ausgangssubstanz im jeweiligen Reaktionsprodukt maßgeblich. Da sich diese Produkte häufig genügend voneinander unterscheiden, findet man im allgemeinen, daß auch bei mehrphasigen Reaktionschichten eine Phase besonders hervortritt.

Einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus geben Experimente, bei denen vor Beginn der Reaktion inerte Markierungen zwischen die Ausgangssubstanzen AX und BX gebracht werden. Je nach Lage dieser Markierungen nach dem Versuch kann auf alleinigen Transport von AX (Abb. 1c) oder BX (Abb. 1d) oder auf entgegengesetzte Kationendiffusion (Abb. 1b) geschlossen werden. Die endgültige Bestimmung des Reaktionsmechanismus ist jedoch wegen der Möglichkeit des Transportes über die Gasphase erst aus einem Vergleich zwischen gemessener und berechneter Reaktionsgeschwindigkeit möglich.

Hierzu setzt man nach dem im Abschnitt 2 Gesagten den Ionenfluß j_i pro Einheitsfläche und Sekunde innerhalb der Reaktionsschicht proportional der treibenden Kraft.

$$j_i = \frac{D_i c_i}{RT} \cdot \text{grad } \gamma_i \quad (a)$$

wobei j_i in $\text{Mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ zu rechnen ist. D_i ist der Selbstdiffusionskoeffizient, c_i die Konzentration und γ_i das elektrochemische Potential pro Mol der Ionensorte i in der Reaktionsschicht. Beachtet man die Elektroneutralitätsbedingung, so erhält man nach einigen Umformungen das parabolische Reaktionsgesetz in der Form

$$\Delta x^2 = 2 \bar{k} \bar{v} t \quad (b)$$

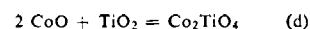
mit \bar{k} als rationeller Reaktionskonstante und v als dem Volumzuwachs der Reaktionsschicht beim Durchgang eines Mols der Ionensorte i . Δx ist die Reaktionschichtdicke. \bar{k} enthält außer Konstanten nur noch den Standardwert ΔG° (Änderung der freien Enthalpie) und Mittelwerte von Transportgrößen, gemessen als Selbstdiffusionskoeffizienten \bar{D}_i oder Teilleitfähigkeiten $\bar{\sigma}_i$. So lautet z. B. die Formel für \bar{k} , wenn $\bar{D}_X > \bar{D}_A > \bar{D}_B$ ist

$$\bar{k} = c_A \bar{D}_A \cdot \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (c)$$

Um die Mittelwerte der Transportgrößen zu berechnen, muß allerdings der Fehlordnungstyp des Reaktionsproduktes bekannt sein.

b) Reaktionen zwischen festen Oxyden (Spinellbildung)

Als Beispiel einer Spinellbildung sei die Reaktion zwischen einem Rutil-Einkristall und einem grobkristallinen Kobaltoxyd betrachtet [11]. Im wesentlichen bildet sich ein Kobalttitanat nach der Gleichung



Markierungsversuche ergeben, daß die Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre durch entgegengesetzte Kationendiffusion stattfindet (Abb. 2). Die Markierungen (dünne

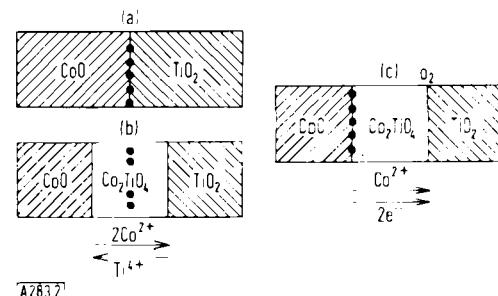
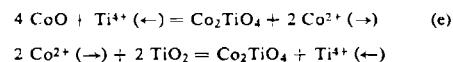


Abb. 2. Mechanismus der Reaktion $2 \text{CoO} + \text{TiO}_2 = \text{Co}_2\text{TiO}_4$.

- a) Ausgangsstoffe
- b) Reaktion in Stickstoff:
 $Ti^{4+} + 4 \text{CoO} = \text{Co}_2\text{TiO}_4 + 2 \text{Co}^{2+}$
 $2 \text{TiO}_2 + 2 \text{Co}^{2+} = \text{Co}_2\text{TiO}_4 + Ti^{4+}$
- c) Reaktion in Luft:
 $2 \text{Co}^{2+} + 4 e^- + \text{TiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Co}_2\text{TiO}_4$
- Querschnitt eines Markierungsdrahtes.

Pt-Drähte) befinden sich nach der Reaktion in der Mitte des Spinells (Abb. 2b). Das läßt sich mit den beiden Teilreaktionen



an der linken und rechten Phasengrenze zwanglos deuten. Nach der Reaktion in Luft befinden sich die inerten Markierungen dagegen an der Phasengrenze $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{TiO}_4$ (Abb. 2c), wie man es bei alleinigem Transport von CoO zur Phasengrenze $\text{Co}_2\text{TiO}_4/\text{TiO}_2$ erwarten würde.

Da für Co_2TiO_4 der Fehlordnungstypus (Inversspinell), die Überführungszahl der Elektronen, der Selbstdiffu-

[11] H. Schmalzried, Z. physik. Chem. N.F. 33, 111 (1962).

sionskoeffizient der Co^{2+} - und der O^{2-} -Ionen sowie die freie Bildungsenthalpie aus den Oxyden bekannt sind (Messung der EMK bei hohen Temperaturen), läßt sich die rationelle Reaktionskonstante für den Fall berechnen, daß die Kobalt-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen und zusammen mit den Elektronen durch das Reaktionsprodukt wandern, während genügend Sauerstoff aus der Luft an der Phasengrenze $\text{Co}_2\text{TiO}_4/\text{TiO}_2$ zur Verfügung steht. Gemessene und berechnete Reaktionskonstanten stimmen gut überein (Abb. 3).

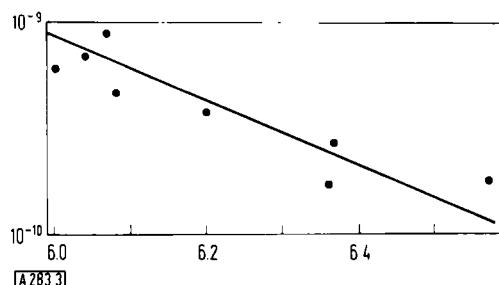


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten für die Reaktion $2 \text{CoO} + \text{TiO}_2 = \text{Co}_2\text{TiO}_4$ (in Luft). Kurve: aus $\bar{D}_{\text{Co}^{2+}}$ berechnet.

Punkte: gemessene Werte.

Ordinate: Reaktionskonstante [Åq./cm·sec]

Abszisse: $(1/T) \cdot 10^4$ [1/°K]

Da in sauerstoff-freier Atmosphäre die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als bei der Reaktion in Luft ist, kann man schließen, daß bei der einander entgegengesetzten Diffusion beider Kationen (Abb. 2b) das Titan-Ion die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

c) Reaktionen zwischen festen Halogeniden

Als Beispiel für Umsetzungen zwischen festen Halogeniden sei die Reaktion zwischen grobkristallinem KCl und SrCl_2 angeführt. Reaktionsprodukt ist vorwiegend K_2SrCl_4 [12]. Da inerte Markierungen nach den Versuchen immer in oder nahe der Phasengrenze $\text{KCl}/\text{K}_2\text{SrCl}_4$ zu finden sind, kann auf den Transport von KCl durch das Reaktionsprodukt geschlossen werden. Um dies zu prüfen, wurden die Überführungszahlen von Kalium, Strontium und Chlor durch Markierungsversuche und Messungen der EMK bestimmt. Dabei ergab sich, daß die Überführungszahl von Kalium wesentlich kleiner als die von Chlor und wesentlich größer als die von Strontium ist, so daß die Kaliumdiffusion die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen sollte. Aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Kalium in K_2SrCl_4 kann die theoretische Reaktionskonstante berechnet werden, da eine Abschätzung der treibenden Kräfte an Hand von Daten aus dem Zustandsdiagramm und durch Messung der EMK möglich ist. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentell gefundenen Wert $\bar{k}_{\text{exp}} (485^\circ\text{C}) = 6 \cdot 10^{-12}$ Åq./cm·sec und dem theoretischen Wert $\bar{k}_{\text{exp}} (485^\circ\text{C}) = 4 \cdot 10^{-12}$ Åq./cm·sec bestätigt die gleichsinnige Diffusion von Chlor- und Kalium-Ionen durch das Reaktionsprodukt.

[12] H. Schmalzried, Z. physik. Chem. N.F. 33, 129 (1962).

d) Reaktionen zwischen festen Sulfiden

Als Beispiel für Umsetzungen zwischen festen Sulfiden seien die Reaktionen im quasibinären System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ bei 400°C erwähnt, die Rickert und Wagner [13,14] untersuchten. Nach dem Zustandsdiagramm ist die Bildung der Doppelsulfide AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 zu erwarten. Die Dicken der Reaktionsschichten dieser Verbindungen unterscheiden sich stark, weil die Produkte aus den Selbstdiffusionskoeffizienten der geschwindigkeitsbestimmenden Partner und den treibenden Kräften verschieden sind. Daher sei hier unter Vernachlässigung der Bildung von Ag_3SbS_3 nur die Bildung von AgSbS_2 besprochen. Markierungsversuche bestätigen den in Abbildung 4 angegebenen Reaktionsmechanismus (entgegengesetzte Kationendiffusion).

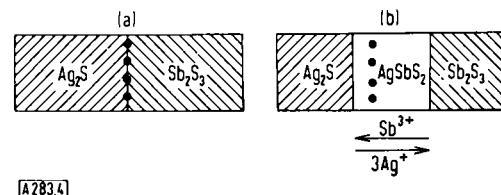
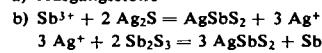


Abb. 4. Mechanismus der Reaktion $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2 \text{AgSbS}_2$.

a) Ausgangsstoffe



● Querschnitt eines Markierungsdrähtes

Die Teilreaktionen an den Phasengrenzen sind in der Legende angegebenen. Aus Teilleitfähigkeitsmessungen kann entnommen werden, daß die Antimon-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Da ferner die Reaktionsenthalpie bekannt ist, könnte bei Kenntnis des Selbstdiffusionskoeffizienten von Antimon in AgSbS_2 die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet und mit der gemessenen verglichen werden. Diese Bestätigung steht noch aus.

4. Schlußbemerkungen

Festkörperreaktionen werden seit alters her zur Fertigung von Gebrauchsgegenständen verwendet; man denke z. B. an das Zementieren von Eisen. Heutzutage bedient sich auch die keramische Industrie der Reaktionen im festen Zustand. Wie weit in geologischen Prozessen Minerale auf diese Weise entstanden sind, entzieht sich noch weitgehend unserer Kenntnis [15]. Eine Anwendungsmöglichkeit von Festkörperreaktionen ist die Züchtung ternärer oder höherer Einkristalle. Dies ist möglich, wenn die Ausgangssubstanzen als Einkristalle vorliegen und Molvolumina sowie Gitteranpassung von Reaktionsprodukt und Ausgangssubstanz nicht allzu verschieden sind [16].

Eingegangen am 27. September 1962 [A 283]

[13] H. Rickert u. C. Wagner, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 793 (1960).

[14] H. Rickert u. C. Wagner, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 502 (1962).

[15] R. Jagitsch, Ark. Mineralog. Geol. I, 2 (1949).

[16] W. Rogalla u. H. Schmalzried, unveröffentlicht.