

Von Harald Schäfer<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Wilhelm Klemm zum 75. Geburtstag gewidmet

*Bei der Umsetzung von festen Stoffen sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1. Reaktionen, bei denen eine hohe Beweglichkeit aller Bausteine angestrebt wird. Dies kann durch hohe Temperatur, Einführung von Fehlstellen, Förderung der Oberflächendiffusion oder schließlich durch chemischen Transport erreicht werden. 2. Reaktionen, bei denen im Ausgangsstoff vorhandene Strukturelemente oder Baufehler das Endprodukt bestimmen. – Auf die Notwendigkeit, in der präparativen Feststoffchemie die Reaktionsabläufe mehr als bisher zu berücksichtigen, wird hingewiesen.*

## 1. Einleitung

Die Unterscheidung von Organischer und Anorganischer Chemie ist historisch begründet. Sinnvoller in vieler Hinsicht erscheint die Gliederung in *Molekülchemie* und *Feststoffchemie*, was sich auch im Präparativen erweist. Die Theorie des Reaktionsablaufs und ihre praktische Ausnutzung ist in der Molekülchemie viel weiter entwickelt als in der Feststoffchemie. Dies hat prinzipielle Ursachen:

Die Molekülchemie ist primär Lösungchemie. Die Moleküle (oder Ionen) sind in der Lösung so nahe benachbart, daß die Diffusionswege (Größenordnung 10 Å) für den Ablauf von Reaktionen unerheblich bleiben, zumal die Diffusionskonstanten ( $\approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) relativ groß sind. Entscheidend für den Ablauf thermodynamisch möglicher Reaktionen sind kinetische Mechanismen an überschaubaren Atomkomplexen.

In der Feststoffchemie, insbesondere bei der *Umsetzung pulverförmiger Reaktanden miteinander*, sind die Verhältnisse grundsätzlich anders: Für die Reaktion von zwei sich berührenden Körnern  $A + B \rightarrow AB$  ist die Beweglichkeit im festen Zustand geschwindigkeitsbestimmend. Die Diffusionswege sind groß (Korndurchmesser z. B. 10<sup>5</sup> Å) und die Diffusionskonstanten klein. Dies erzwingt hohe Reaktionstemperaturen, bei denen in der Regel geschieht, was die *Thermodynamik* verlangt. Damit scheint von der präparativen Zielsetzung her eine genauere Untersuchung des *Reaktionsweges* entbehrlich zu sein. Die Synthese erscheint problemlos:

Im einfachsten Fall werden die festen Ausgangsstoffe als Gemenge der Pulver oder als Tabletten hinreichend lange und hinreichend hoch erhitzt, bis schließlich der stabile Endzustand erreicht ist. Nicht viel anders ist die Situation, wenn die Ausgangsstoffe wegen der Flüchtigkeit einer Komponente in einer Ampulle getempert werden.

[\*] Prof. Dr. H. Schäfer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[1] Im Gedenken an meinen am 7. Januar 1969 verstorbenen Freund A. D. Wadsley, Melbourne, dem wir grundlegende Kenntnisse über den Aufbau der sogenannten Hägg-Magnéli-Phasen verdanken.

[2] Erweiterte Fassung eines Vortrags anlässlich des Colloquiums über Präparative Feststoffchemie am 1. April 1969 in Aachen (Philips Zentrallaboratorium).

Der so skizzierte präparative Vorgang stellt für den Feststoffchemiker nur den ersten, in der Regel nicht näher betrachteten Schritt dar. Die eigentliche Problematik beginnt für ihn mit der physikalischen Untersuchung des Produktes, mit der Bestimmung der Kristallstruktur, des elektrischen und magnetischen Verhaltens, der Lichtabsorption usw. Das hat dazu geführt, daß immer mehr Arbeiten über das physikalische Verhalten von Stoffen publiziert werden, deren Vorgeschichte nicht mitgeteilt wird oder nicht bekannt ist.

Wenn auch im Hinblick auf die Leistungen mancher Arbeitsgruppen jede Verallgemeinerung fehl am Platze ist, so hat man doch mitunter den Eindruck, daß mit der Weiterentwicklung der physikalischen Untersuchungstechnik und ihren erhöhten Ansprüchen an den Forscher eine Verkümmерung der präparativen Arbeitsweise einhergeht.

*Zweifellos gehen bei Anwendung solcher doch recht primitiver präparativer Methoden wichtige Teile der Chemie verloren:*

- Ohne Kenntnis der Reaktionsabläufe kann man diese auch nicht steuern und ausnutzen.
- Ausschließliche Feststoffreaktionen beinhalten keine Reinigungseffekte. Nebenvorgänge (Verdampfung, Reaktion mit der Gefäßwand) stören, weil dadurch das angestrebte Verhältnis der Reaktionspartner in unübersichtlicher Weise verändert wird.
- Nur in Ausnahmefällen werden Einkristalle gefunden, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind.
- Es wird mitunter versucht, durch Erhöhung des physikalischen und mathematischen Aufwands Fehler zu korrigieren, die auf ungenügende Präparationsmethoden zurückgehen, was bedeutet, daß solche Korrekturen prinzipiell sinnlos sind.
- Man „verpaßt“ alle diejenigen Verbindungen, die nur bei niedriger Temperatur stabil sind.
- Die nicht weniger wichtigen metastabilen Verbindungen bleiben so in der Regel unzugänglich.

*Im folgenden sollen zwei Grenzfälle in den Vordergrund gerückt werden: zum einen die Darstellung thermodynamisch stabiler Verbindungen durch Förderung der Beweglichkeit der Atome und – im Gegensatz hierzu – die Darstellung metastabiler Stoffe unter Erhaltung oder Mitwirkung von Strukturelementen der Ausgangsstoffsubstanz.*

## 2. Erhöhung der Beweglichkeit von Reaktionspartnern

### 2.1. Volumendiffusion. Fehlstellenkonzentration

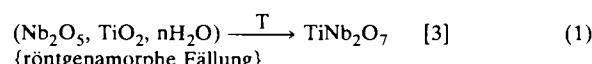
Für die Diffusion im einkristallinen Festkörper ist die Art und Konzentration von Fehlstellen (leere Gitterplätze, besetzte Zwischengitterplätze, Versetzungen) wichtig. Die Gleichgewichtskonzentration an Fehlstellen nimmt exponentiell mit der Temperatur zu. Bei polykristallinem Material ist zudem die Diffusion längs der Korngrenzen zu berücksichtigen.

Reine Feststoffreaktionen laufen in realisierbaren Zeiten ab, wenn die Diffusionskonstanten auf mindestens  $\approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  angestiegen sind. Dies entspricht im Prinzip den Regeln von Tammann. Danach muß z. B. bei Reaktionen von Oxiden miteinander zur Erzielung brauchbarer Umsätze das Reaktandengemisch mindestens so hoch erhitzt werden, daß einer der Partner zwei Drittel seiner absoluten Schmelztemperatur erreicht.

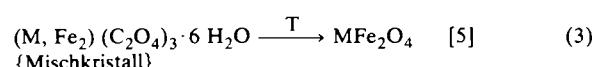
Durch Einbau von Ionen anderer Ladungsstufe in geringer Menge (Dotierung) läßt sich die Fehlstellenkonzentration wesentlich erhöhen. Jedoch wird man wegen der damit verbundenen Verunreinigung der Stoffe diesen Weg selten als präparatives Mittel benutzen.

Wichtiger ist die thermische Zerlegung von Mischfällungen, von Mischkristallen oder von geeigneten Komplexverbindungen.

#### Beispiele:



In ähnlicher Weise wurden aus Komplexen spinelle  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  mit  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  erhalten<sup>[4]</sup>.



$\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}$

Hierbei werden nicht nur gegenüber einer Umsetzung des Gemenges der beiden Oxide ( $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ , usw.) die *Diffusionswege* auf die Größenordnung *atomarer Abstände* verkürzt, sondern es werden auch durch das Freiwerden gasförmiger Zersetzungsprodukte viele *Fehlstellen* und *große Oberflächen* (vgl. Abschnitt 2.2.) geschaffen. Dies erleichtert den Neuaufbau der Endphase bedeutend. Analoges gilt für Reaktionen von Feststoffen mit Gasen.

[3] R. Gruehn u. H. Schäfer, Naturwissenschaften 50, 642 (1963).  
[4] W. Whipple u. A. Wold, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 23 (1962).

#### Beispiele:

Die Bildung von  $\text{CuO}$  beim Erhitzen von  $\text{Cu}$ -Spänen im  $\text{O}_2$ -Strom verläuft über die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stufe und wegen der erheblichen Diffusionswege durch die Deckschicht hindurch selbst bei Temperaturen um  $1000^\circ\text{C}$  langsam. Hingegen setzt sich  $\text{CuJ}$  bereits bei  $300$  bis  $400^\circ\text{C}$  glatt mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{CuO}$  um<sup>[6]</sup>.

Ähnliches läßt sich für die Bildung von  $\text{IrO}_2$  beobachten. Die Oxidation von  $\text{Ir}$  mit  $\text{O}_2$  bleibt bei  $800$  bis  $1000^\circ\text{C}$  ganz unvollständig. Im Gegensatz hierzu wandelt sich  $\text{IrCl}_3$  schon bei  $600^\circ\text{C}$  im  $\text{O}_2$ -Strom vollkommen in  $\text{IrO}_2$  um<sup>[7]</sup>.

Die Umsetzung eines Gemenges von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$  mit  $\text{F}_2$  ( $300^\circ\text{C}$ ) führt zu einem Gemenge von  $\text{BaF}_2$  und  $\text{NiF}_2$ . Dagegen ergibt  $\text{Ba}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  mit  $\text{F}_2$  das ternäre Fluorid  $\text{BaNiF}_5$ <sup>[8]</sup>.

Die Darstellung von  $\text{NiPbF}_6$  aus den Oxiden  $\text{PbO}$  und  $\text{NiO}$  im  $\text{F}_2$ -Strom ist schwierig (oder unmöglich). Sie gelingt aber glatt durch Umsetzung eines Gemenges von  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$  und  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  im  $\text{F}_2$ -Strom (Aufheizen von Raumtemperatur bis  $500^\circ\text{C}$ )<sup>[9]</sup>.

Der beste Syntheseweg zu  $\text{MnF}_3$  ist die Reaktion von  $(\text{NH}_4)_2$  [ $\text{MnF}_5$ ] mit  $\text{F}_2$  ( $350^\circ\text{C}$ )<sup>[10]</sup>.

Im System  $\text{NbO}_2-\text{NbO}_{2.5}$  treten bei  $1300^\circ\text{C}$  sieben stabile strukturverwandte Phasen auf<sup>[11, 12]</sup>. Die Ausbildung der jeweiligen Gleichgewichtsphase in einer entsprechenden  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre vollzieht sich um so schneller, je mehr sich Ausgangs- und Endzustand in der Zusammensetzung (und somit im Aufbau) unterscheiden<sup>[12]</sup>. Das bedeutet, daß die Zerstörung einer Struktur und der Neuaufbau einer anderen wegen der zwischendurch verfügbaren Fehlstellen und Oberflächen rascher abläuft als die durch Volumendiffusion bewirkte Umordnung einer nahe verwandten Struktur in den gleichen Endzustand. „Es ist einfacher ein altes Haus ganz abzureißen und einen Neubau zu errichten, als den gleichen Endzustand durch schrittweisen Umbau des alten Hauses zu erreichen.“

### 2.2. Oberflächendiffusion

Das Phänomen der Oberflächendiffusion ist durch die klassischen Untersuchungen von Volmer bekannt geworden<sup>[13]</sup>. Er hat gezeigt, daß beim Wachsen eines  $\text{Hg}$ -Kristalls aus der Gasphase bei geringem Druck zunächst  $\text{Hg}$ -Atome „irgendwo“ an der Kristalloberfläche adsorbiert werden, die erst anschließend durch Oberflächendiffusion an ihren endgültigen Platz gelangen<sup>[14]</sup>. Ein wichtiger Beitrag waren auch Messungen der Diffusion von Benzophenon an Glasoberflächen<sup>[15]</sup>. Spätere Untersuchungen anderer Autoren haben den erheblichen Anteil der Oberflächendiffusion am Stofftransport in

[5] P. Kleinert u. A. Funke, Z. Chem. 1, 155 (1961).

[6] H. Schäfer u. M. Rönspieß, unveröffentlichte Ergebnisse (1963).

[7] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., System-Nr. 67: Iridium, S. 39, 46 (1939); Nachdruck: Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955.

[8] R. Hoppe, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 75, 569 (1956).

[9] R. Homann u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[10] R. Hoppe, persönliche Mitteilung.

[11] R. Gruehn u. H. Schäfer, J. Less-Common Metals 10, 152 (1966).

[12] H. Schäfer, D. Bergner u. R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 31 (1969).

[13] M. Volmer, Trans. Faraday Soc. 28, 359 (1932).

[14] M. Volmer u. J. Estermann, Z. Phys. 7, 13 (1921).

[15] M. Volmer u. G. Adhikari, Z. Phys. Chem. 119, 46 (1926).

feinporigen Materialien nachgewiesen<sup>[16-19]</sup>. Heute ist die Rolle der Oberflächendiffusion bei der Adsorption und Chemisorption, beim Kristallwachstum, bei der „Dekorierung“ von Kristalloberflächen (z. B. durch Aufdampfen von Gold<sup>[20,21]</sup>) und bei der heterogenen Katalyse (z. B. Wasserstoff-Wanderung bei heterogenen Kontaktmaterialien: „spillover“<sup>[22]</sup>) offenkundig<sup>[23]</sup>. Dagegen ist die Oberflächendiffusion bei Feststoffreaktionen noch nicht bewußt gefördert und angewendet worden.

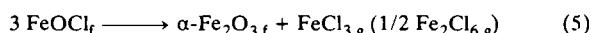
Die Oberflächendiffusion erfordert eine erheblich niedrigere Aktivierungsenergie als die Volumendiffusion. Sie wirkt sich daher schon bei niedrigerer Temperatur aus. Die Diffusionskonstanten für die Oberflächendiffusion entsprechen in ihrer Größenordnung denen in Lösungen oder Schmelzen.

Wenden wir uns wieder unserer eigentlichen Fragestellung zu und betrachten wir die *thermische Zerlegung eines Feststoffs* unter Abspaltung einer gasförmigen Komponente:



Hierfür gibt es prinzipiell *zwei Reaktionswege*; zum einen die Abspaltung von B unter Bildung einer an A übersättigten AB-Phase mit anschließender Entstehung von A-Keimen, die – umhüllt von der AB-Phase – durch *Volumendiffusion* wachsen, und zum anderen die Abspaltung von B an der AB-Oberfläche, Bildung von A-Keimen an der Oberfläche und Wachsen dieser Keime durch *Oberflächendiffusion*.

Anscheinend ist dieser zweite Weg häufig entscheidend, insbesondere, wenn der Abbau nicht im Vakuum, sondern in Gegenwart einer Gasphase stattfindet. Ziehen wir als Beispiel die Reaktion (5) heran,



so erscheint folgende Vorstellung von ihrem Ablauf plausibel: An der Oberfläche des  $\text{FeOCl}_f$ -Kristalls sind  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  bei hinreichender Temperatur beweglich. Hierbei werden in diesem „Oberflächenfilm“ unter möglichst guter elektrostatischer Kompensation (wie in einer Lösung oder Schmelze) verschiedenste Umgebungen des  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions auftreten können. Es wird also vorkommen, daß drei  $\text{Cl}^-$  einem  $\text{Fe}^{3+}$  zugeordnet sind; die-

ses Molekül kann dann in den Gasraum entweichen. Als Folge solcher Vorgänge verbleibt eine erhöhte Konzentration an  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  im Oberflächenfilm. Dies führt an geeigneter Stelle zur Keimbildung und zum Aufbau eines  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gitters. Es ist einleuchtend, daß ein solcher Mechanismus durch Veränderung der Zusammensetzung des Oberflächenfilms von außen her beeinflußbar sein muß. Ein schönes Beispiel dafür wurde beim thermischen Zerfall von  $\text{VJ}_3$  nach



gefunden<sup>[24]</sup>: Entgegen der thermodynamischen Erwartung findet der  $\text{VJ}_3$ -Zerfall im Vakuum bei höherer Temperatur statt als unter 1 atm Argon (Abb. 1). Diese Beobachtung ist so zu verstehen, daß sich in Argonatmosphäre über der Substanz ein gewisser Joddruck ausbildet. Dadurch kann sich auch ein Jodgehalt im Oberflächenfilm einstellen, der seinerseits im Sinne eines chemischen Transports auch Vanadin im Oberflächenfilm beweglich macht. Die ständige Abgabe von Jod an den Gasraum bewirkt im Oberflächenfilm Keimbildung und führt so zum Aufbau des  $\text{VJ}_2$ -Gitters.

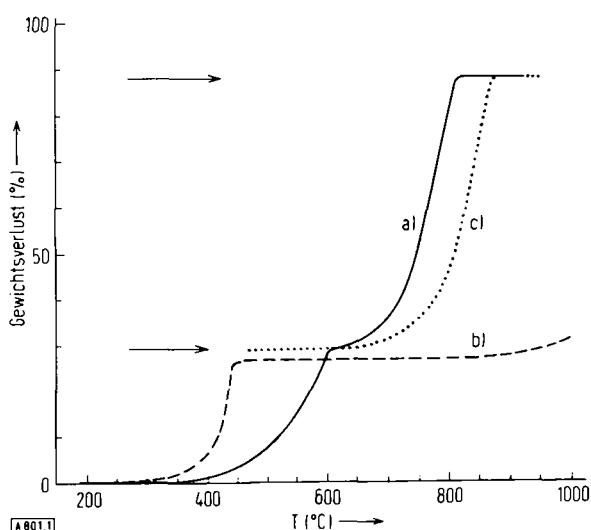


Abb. 1. Abbau von  $\text{VJ}_3$  und  $\text{VJ}_2$  an der Thermowaage. Temperaturanstieg  $2.7^\circ\text{C}/\text{min}$ . Die Pfeile geben die Stufenhöhe für reine Jodabspaltung an.

a)  $\text{VJ}_3$ ; Vakuum ( $< 10^{-3}$  Torr). b)  $\text{VJ}_3$ ; 1 atm Argon. c)  $\text{VJ}_2$  (rot), gut kristallisiert; Vakuum ( $< 10^{-3}$  Torr).

Der Vergleich der Kurven a) und c) zeigt ferner, daß das im Vakuum aus  $\text{VJ}_3$  entstehende  $\text{VJ}_2$  (a) weniger gut geordnet ist und daher bei niedrigerer Temperatur zerfällt als gut kristallisiertes  $\text{VJ}_2$  (c).

Im Vakuum ist dieser Reaktionsweg verschlossen, weil kein entsprechender Oberflächenfilm entstehen kann. Der thermische Zerfall schreitet deshalb erst dann rasch voran, wenn die Volumendiffusion hinreichend schnell wird, d. h. bei höherer Temperatur.

Es paßt zu diesem Bild, daß aufgrund von Röntgen-Aufnahmen das im ersten Falle erhaltene  $\text{VJ}_2$  gut kristallisiert und im Aufbau geordnet ist, während das beim Vakuumabbau erhaltene  $\text{VJ}_2$  viele Baufehler aufweist. Damit hängt auch die bei weiterem Temperaturanstieg beobachtete, niedrigere Zerfallstemperatur der im Vakuum erzeugten  $\text{VJ}_2$ -Präparate zusammen (Abb. 1).

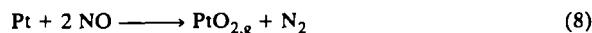
- [16] E. Wicke u. R. Kallenbach, *Kolloid-Z.* 97, 135 (1941).
- [17] R. A. W. Haul, *Nature* 171, 519 (1953).
- [18] R. A. W. Haul, *Z. Physik. Chem. N. F.* 1, 153 (1954).
- [19] R. Haul u. H. Moesta, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 66, 754 (1962).
- [20] G. A. Bassett, *Phil. Mag.* 3, 1042 (1958).
- [21] H. Bethge, *Phys. Stat. Sol.* 2, 3 (1962).
- [22] M. Boudart, M. A. Vannice u. J. E. Benson, *Z. Physik. Chem. N. F.* 64, 171 (1969).
- [23] Vgl.: Bericht über die 61. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 66, 611 (1962).
- [24] D. Juzza, D. Giegling u. H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 366, 121 (1969).

Es erscheint logisch, einen Schritt weiterzugehen und die Zusammensetzung des Oberflächenfilms durch *Zu-fuhr systemfremder Stoffe* in geeigneter Weise zu beeinflussen: Im Zusammenhang mit dem chemischen Transport eines Feststoffs durch *eine Gasphase* erörtert man auch die *Mineralisatorwirkung* dieser Gasphase<sup>[25]</sup>:

Ni rekristallisiert stark, wenn es in Gegenwart von Jodspuren auf etwa 1000°C erhitzt wird<sup>[26]</sup>. Analoges gilt auch für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[27]</sup> in Gegenwart von HCl oder für  $\text{NbO}_2$  in Gegenwart von  $\text{J}_2$ <sup>[28]</sup>.

Bisher wurden diese Erscheinungen *allein* als Transport über die Gasphase mit Hilfe reversibler heterogener Reaktionen gedeutet<sup>[25]</sup>. Nun ist jedoch zu bedenken, daß auch im Verlauf des normalen chemischen Transports über längere Strecken des Gasraumes die Oberflächendiffusion beim Abbau und Aufbau des Bodenkörpers einen wichtigen Teilschritt darstellt. Daher liegt es nahe, daß bei der eben erwähnten Mineralisatorwirkung von Transportmitteln – d. h. beim Transport längs einer Drahtoberfläche oder innerhalb eines Pulverhaufens – auch die Oberflächendiffusion ohne den Weg über die Gasphase beteiligt ist.

Offenbar läßt sich der Einfluß des Gasphasentransports unterdrücken und der der Oberflächendiffusion isolieren, wenn im *schnellen Gasstrom* gearbeitet wird: Liegt ein System vor, das chemischen Transport über die Gasphase zuläßt, und wird der Bodenkörper in einem schnellen Gasstrom erhitzt, so werden die in den Gasraum gelangenden Moleküle weggetragen, ohne daß Rückreaktion direkt am Ausgangsbodenkörper stattfinden kann. Tritt dennoch erhebliche Rekristallisation des Bodenkörpers ein (die bei gleicher Temperatur, aber in Abwesenheit der transportierenden Gasphase unterbleibt), so muß die Oberflächendiffusion – „*der chemische Transport im Oberflächenfilm*“ – von entscheidender Bedeutung sein. Ein typisches Beispiel dafür ist die Rekristallisation der Pt-Katalysatornetze bei der technischen Ammoniakverbrennung: Platin ist bei Temperaturen um 1000°C in Gegenwart von Sauerstoff<sup>[29]</sup> und auch im NO-Strom chemisch transportierbar<sup>[30]</sup>:



Gl. (7) und (8) sind für die bekannte Platinverflüchtigung (als  $\text{PtO}_2$ ) bei der  $\text{NH}_3$ -Verbrennung maßgebend. Für die erhebliche Rekristallisation der Platinnetze (vgl. Abb. 2) ist offenbar die Oberflächendiffusion, d. h. der

chemische Transport im Oberflächenfilm entsprechend Gl. (7), (8) und (9) verantwortlich. Hierbei ist  $\text{PtO}_2$  im Oberflächenfilm beweglich.

Besonderes Interesse kommt der genaueren Untersuchung solcher Systeme zu, bei denen zwar Transport im Oberflächenfilm, nicht jedoch über die Gasphase möglich ist. Hierher gehört die Beobachtung<sup>[32]</sup>, daß auf Gra-

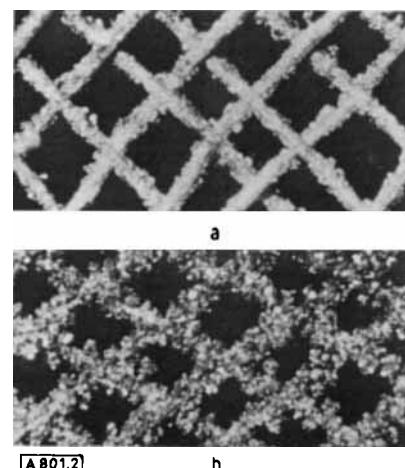


Abb. 2. Platin-Katalysatornetze nach kurz- (a) und langdauernder (b) Verwendung bei der  $\text{NH}_3$ -Oxidation. Durchmesser der neuen Drähte 0,06 mm<sup>[31]</sup>.

phit aufgedampftes Silber bereits bei Raumtemperatur rekristallisiert, wenn ein adsorbiertes Wasserfilm vorhanden ist. Zu erwähnen ist auch die schon mehrfach gemachte Beobachtung, daß manche der früher als typische fest-fest-Reaktionen angesehenen Vorgänge bei den angegebenen Temperaturen nur ablaufen, wenn die Luftfeuchtigkeit (und  $\text{CO}_2$ ?) nicht ausgeschlossen sind. Dies gilt z. B. für die Reaktion (10) bei Temperaturen um 200°C.



Vom Diffusionsgeschehen her ist die Oberflächendiffusion am ehesten mit den Vorgängen in Schmelzflüssen vergleichbar. Tatsächlich haben Schmelzen eine erhebliche Bedeutung für Synthesen fester Stoffe und für die Kristallzüchtung erlangt. Es sei nur an das Lösevermögen von Fluorid schmelzen für Oxide erinnert. Auf dieses weite Gebiet – etwa auch auf die Anwendung von sehr wenig Schmelzmittel als Mineralisator – können wir hier jedoch nicht näher eingehen.

Insgesamt gesehen sollte die systematische Beeinflussung und Ausnutzung der Oberflächendiffusion bedeutende präparative Fortschritte möglich machen.

### 2.3. Chemischer Transport über die Gasphase<sup>[25]</sup>

Sollen zwei feste Stoffe A und B miteinander reagieren und ist einer davon mittels eines heterogenen Gleichgewichts über die Gasphase transportierbar, so bietet das für den Reaktionsablauf wichtige Vorteile:

[25] H. Schäfer: *Chemische Transportreaktionen*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962; Academic Press, New York 1964.

[26] H. Schäfer, H. Jacob u. K. Etzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 286, 42 (1956).

[27] H. Sainte-Claire Deville, vgl. [25].

[28] H. Schäfer u. M. Hüesker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 317, 321 (1962).

[29] H. Schäfer u. A. Tebben, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 304, 317 (1960).

[30] H. Schäfer u. A. Tebben, unveröffentlichte Versuche mit Pt/NO (1962).

[31] Für die Werkphotos danke ich der Fa. Heraeus Platschmelze, Hanau.

[32] E. Hanitzsch u. M. Kahlweit, *Z. Physik. Chem. N. F.* 57, 145 (1968).

[33] K. Hardel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357, 122 (1968).

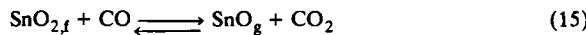
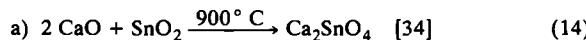
1. Der Übergang fester Ausgangsstoffe in ein festes Endprodukt ist in der Regel mit Volumenverminderung verbunden. Das bedeutet, daß mit fortschreitender Reaktion der mechanische Kontakt zwischen den Reaktionspartnern schlechter wird. Ist jedoch einer der Ausgangsstoffe chemisch transportierbar, so wird gewissermaßen der zweite Stoff mit der „gasförmigen Lösung“ des ersten umgesetzt:



Ist das Reaktionsprodukt AB nicht chemisch transportierbar, so spielt noch immer die Volumendiffusion von A oder B in AB eine wichtige – in der Regel geschwindigkeitsbestimmende – Rolle. Jedoch wird mit der Transportreaktion der Stoff A an der ganzen Oberfläche des B-Korns (und nicht nur punktweise über Brücken wie bei reinen Feststoffreaktionen) zur Verfügung gestellt.

2. Die Reaktionspartner A und B reagieren in Gegenwart eines Transportmittels auch dann, wenn sie weit voneinander entfernt sind. Das bedeutet, daß es unnötig (und meist sogar unzweckmäßig) ist, A und B genau in stöchiometrischen Mengen anzuwenden. Der *isotherme* Transport hört automatisch auf, wenn einer der Ausgangsstoffe verbraucht ist. Zweckmäßig wendet man den transportierbaren Stoff im Überschub an. So ist die Synthese mit einer Selektion verbunden, und die Analyse des Reaktionsproduktes hat (im Gegensatz zu reinen Feststoffreaktionen) einen Aussagewert.

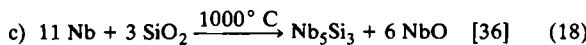
#### Beispiele:



Die Reaktion wird durch Zugabe von CO oder H<sub>2</sub> wesentlich beschleunigt, weil dann SnO<sub>2</sub> über SnO<sub>g</sub> transportierbar wird.



In Gegenwart von Sauerstoff findet die Reaktion auch bei räumlicher Trennung der Komponenten statt; hierbei wandert Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum NiO.

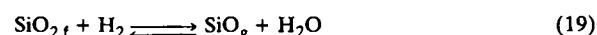


[34] S. Tamari et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 184, 385 (1929); 195, 309 (1931); 206, 49 (1932).

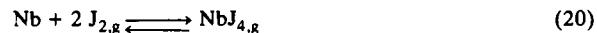
[35] K. Hauffe u. K. Pschera, Z. Anorg. Allg. Chem. 262, 147 (1950).

[36] H. Schäfer u. K.D. Dohmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 299, 197 (1959).

An der Hochvakuumpumpe kann Nb im Quarzrohr erhitzt werden, ohne daß die thermodynamisch geforderte Reaktion (18) eintritt. In Gegenwart von Spuren H<sub>2</sub> verläuft die Reaktion daher vollständig; SiO<sub>2</sub> wandert von der Quarzwand zum Niob:



Mit Jod als Transportmittel erhält der Transport die umgekehrte Richtung; Niob wird zur Gefäßwand transportiert



und reagiert dort mit dem Quarzglas unter Bildung von Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> und NbO<sup>[37]</sup>.

Ähnlich reagiert Quarzglas mit Tantal (Bildung von Ta<sub>2</sub>Si und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>[38]</sup> und mit Vanadin (Bildung von V<sub>3</sub>Si und VO)<sup>[39]</sup>, wenn Transportmittel zugegen sind.

Bei der Temperung der Ausgangsstoffe in Quarzampullen (T>600°C) werden geringe Mengen Wasser aus der Gefäßwand frei. Oftmals sind es diese Wasserspuren, die durch chemischen Transport über die Gasphase und/oder im Oberflächenfilm den Ablauf der Reaktion überhaupt erst möglich machen. Da gewöhnlich der kinetische Ablauf der Reaktionen nicht untersucht wurde, ist man freilich auf Vermutungen angewiesen:

d) Umsetzung von CdO mit VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und VO<sub>2</sub> bei 700°C in Quarzampullen<sup>[40]</sup> führt zur Bildung von CdV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdVO<sub>3</sub> und CdV<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Zum Teil wurde zur Kompensation des Quarzangriffs zusätzliches CdO in Tablettform in die Ampulle gegeben. Da dies nützlich war, kann das nur bedeuten, daß die Gasphase am Reaktionsablauf beteiligt ist. Gasmoleküle: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, Cd; Transport von CdO nach Gl. (21).



Dieser Transportvorgang ist bereits im Temperaturgefälle beobachtet worden<sup>[41]</sup>.

Im Zusammenhang mit der Wirksamkeit kleiner Wassermengen ist der partielle Sauerstoff-Transport durch H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O zu erwähnen. So verläuft z. B. die Umsetzung



bei 900°C an der Hochvakuumpumpe nicht merklich; sie verläuft in einer Quarzampulle nach Zugabe von wenig H<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O jedoch schnell und vollständig. Die H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gasphase baut NbO<sub>2</sub> zu NbO ab und Nb zu NbO auf<sup>[28]</sup>.

*Zusätzliche Vorteile* ergeben sich, wenn *auch das Reaktionsprodukt chemisch transportierbar* ist:

3. Die Volumendiffusion im festen Zustand spielt jetzt keine Rolle mehr. Es bilden sich keine störenden Deckschichten aus, weil das Reaktionsprodukt im Temperaturgefälle abtransportiert wird. Dies gilt auch, wenn einer der Ausgangsstoffe gasförmig ist; vgl. Beispiel e).

[37] H. Schäfer u. W. Fuhr, J. Less-Common Metals 8, 375 (1965).

[38] H. Schäfer, E. Schibilla, R. Gerken u. H. Scholz, J. Less-Common Metals 6, 239 (1964).

[39] K. E. Spear, P. W. Gilles u. H. Schäfer, J. Less-Common Metals 14, 69 (1968).

[40] B. Reuter u. K. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 368, 174 (1969).

[41] W. Fuhr, Dissertation, Universität Münster 1964.

4. Das System befindet sich ganz im Zustand der Reversibilität. Die Natur der Ausgangsstoffe ist unerheblich; es können also die billigsten oder am bequemsten zugänglichen Ausgangsstoffe verwendet werden.

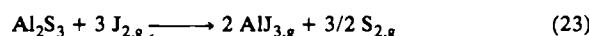
5. In der Regel werden ohne besondere Vorkehrungen Kristalle des Reaktionsprodukts erhalten, die zumindest die für Röntgen-Untersuchungen erforderliche Größe besitzen, oft aber  $\geq 1$  mm Kantenlänge haben.

6. Heterogene Reaktionsprodukte lassen sich oft durch chemischen Transport trennen. Dies gilt insbesondere, wenn eines der Produkte mit einer *endothermen* und das andere mit einer *exothermen* Reaktion transportiert wird. Sie wandern dann im Temperaturgefälle in verschiedene Richtung.

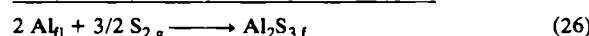
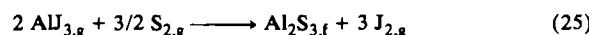
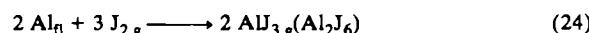
7. Durch eine „gepufferte Gasphase“ können bei komplizierten Phasenverhältnissen oder innerhalb von Homogenitätsgebieten bestimmte Zusammensetzungen gezielt eingestellt werden<sup>[42]</sup>.

#### Beispiele:

e) Aluminium setzt sich mit gasförmigem Schwefel selbst bei 800°C nur sehr langsam zu  $\text{Al}_2\text{S}_3$  um (Quarzampulle; Al in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiffchen). Das flüssige Aluminium ist mit einer  $\text{Al}_2\text{S}_3$ -Haut bedeckt, die als Diffusionsbarriere wirkt. Wird das gleiche Experiment bei Zugabe von wenig Jod und im Temperaturgefälle 800 → 700°C durchgeführt, so scheidet sich  $\text{Al}_2\text{S}_3$  in großen farblosen Kristallen in der 700°C-Zone ab<sup>[43]</sup>. Eine  $\text{Al}_2\text{S}_3$ -Decksschicht bildet sich nicht aus, weil  $\text{Al}_2\text{S}_3$  durch Jod transportierbar ist.



Es liegt im Wesen solcher reversibler Systeme, daß durch die Transportgleichung (23) noch nichts über den tatsächlichen Reaktionsweg ausgesagt ist. Nahe liegt auch die Reaktionsfolge



Analoge Verhältnisse liegen vor, wenn Zink oder Cadmium mit Schwefel einmal ohne und einmal mit Jod als Transportmittel umgesetzt werden<sup>[44]</sup>.

f) Neuerdings wurde beobachtet<sup>[45,46]</sup>, daß zahlreiche Sulfide (z. B.  $\text{TiS}_2$ , „ $\text{VS}_{1,7}$ “,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{TaS}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{PdS}$ ,  $\text{PtS}$ ) unter beträchtlichem Schwefeldruck ( $\approx 5-10$  atm) chemisch transportierbar sind, offenbar weil flüchtige Sulfide beteiligt sind. Solchen Vorgängen könnte bei Sulfidsynthesen aus den Elementen in Quarzampullen eine wichtige – bisher nicht beachtete – Rolle zukommen.

g) Als weiteres Beispiel für die Mitwirkung kleiner (z. B. aus der Quarzwand stammender) Wassermengen ist die Umsetzung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit  $\text{W} + \text{WO}_3$  im Temperaturgefälle

[42] H. Schäfer et al., noch unveröffentlicht.

[43] W. Jagusch, Dissertation, Universität Münster 1966; vgl. auch [25] (Engl. Ausgabe, S. 119).

[44] H. Schäfer u. W. Jagusch, unveröffentlichte Ergebnisse (1962); vgl. auch [25] (Engl. Ausgabe, S. 119).

[45] H. Schäfer, F. Wehmeier u. M. Trenkel, J. Less-Common Metals 16, 290 (1968).

[46] H. Schäfer: Festschrift für Leo Brandt. Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen 1968.

(1100 → 1050°C) anzusehen<sup>[47]</sup>. Hierbei schieden sich  $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$  und  $\text{In}_x\text{WO}_3$  nebeneinander in Kristallen ab. Wahrscheinlich enthielt die Gasphase die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  und  $\text{W}_3\text{O}_9$ .

h) Auf die Trennung von Reaktionsprodukten durch Unterschiede in der Transportrichtung wurde schon mehrfach hingewiesen<sup>[25]</sup>. Typische Beispiele enthält Tabelle 1.

Tabelle 1. Trennungen im Temperaturgefälle durch chemischen Transport.

Abscheidungsprodukt bei $T_1$	Abscheidungsprodukt bei $T_2$	Temperaturgefälle (°C) $T_1/T_2$	Transportmittel	Lit.
CrTe	Cr	850/1025	$\text{J}_2$	[25]
Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	600/900	$\text{HCl}$	[49]
CuO	$\text{Cu}_2\text{O}$	700/800	$\text{HCl}$	[43,46]
$(\text{NbO}_2)$ [48]	NbO	950/1100	$\text{J}_2$	[28]
$\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$	$(\text{NbO}_2)$ [48]	650/750	$\text{J}_2$	[28]
$\text{NbAs}_2$	NbAs	850/1050	$\text{J}_2$	[37]

#### 2.4. Anmerkung

Es gibt mehrere Möglichkeiten, um bei der Umsetzung fester Stoffe „die Beweglichkeit der Bausteine zu erhöhen“, wie die *Verbesserung der Volumendiffusion*, die *Ausnutzung der Oberflächendiffusion* oder des *chemischen Transports über die Gasphase*. Die häufig gebrauchte Umsetzung der festen Reaktanden bei hinreichend hoher Temperatur ist keinesfalls immer der beste Syntheseweg. Man sollte mehr als bisher darum bemüht sein, bei der Synthese fester Stoffe die präparativen Erfahrungen vom Reaktionsablauf her zu verstehen. Auf diese Weise würde man lernen, gezielt in das Reaktionsgeschehen einzutreten.

### 3. Einfluß von Strukturelementen des Ausgangsstoffes auf sein Reaktionsverhalten

Bei Umsetzungen eines im vorangehenden Abschnitt 2. beschriebenen Typs lassen sich Kenntnisse vom strukturellen und bindungsmäßigen Aufbau eines Feststoffs in der Regel nicht nutzbar machen. Wegen der geforderten Beweglichkeit aller Bausteine entsteht das thermodynamisch stabile Endprodukt, ohne Rücksicht auf Bauprinzipien der Ausgangsstoffe. Soll der Aufbau der Reaktanden Reaktionsablauf und Endprodukt beeinflussen, so muß – umgekehrt wie bisher – die zu große Beweglichkeit aller Teilchen vermieden werden. Das bedeutet Vermeidung hoher Temperatur und Ausschluß von Lösungsmittel- und Transporteffekten. Unter diesen Voraussetzungen kann der Aufbau der Ausgangsstoffsubstanz bei deren Umsetzungen vielfältig Bedeutung erlangen:

Es können strukturelle Bauelemente der Ausgangsstoffsubstanz (ohne zwischenzeitliche Zerstörung!) in das Endprodukt übergehen;

die Vorgänge an der Kristalloberfläche, z. B. die Bildung von Keimen einer neuen Phase, können beeinflußt werden;

[47] A. B. Swanson u. J. S. Anderson, Mater. Res. Bull. 3, 149 (1968).

[48] Die Zusammensetzung der Gasphase ist kompliziert, die transportierte  $\text{NbO}_2$ -Menge gering.  $\text{NbO}_2$  verbleibt im wesentlichen am Ausgangsort.

[49] H. Schäfer u. K. Etzel, Z. Anorg. Allg. Chem. 291, 294 (1957).

Baufehler, die möglicherweise ihrerseits für ein bestimmtes Bauprinzip charakteristisch sind, können sich im Reaktionsverhalten auswirken.

Man befindet sich damit im Bereich der *topochemischen Reaktionen* im weitesten Sinne. Auch die altbekannten *Pseudomorphosen* gehören hierher, sofern nicht nur der äußere Habitus, sondern Gestalt und Aufbau der Primärkristallite durch die Ausgangssubstanz beeinflußt werden.

### 3.1. Strukturelemente des Ausgangsstoffs bleiben bei der Reaktion erhalten

Dieses Grundprinzip der Molekülchemie kennt man auch in der Feststoffchemie seit langem. Insbesondere ist hier an *Einlagerungsverbindungen im engeren kinetischen Sinne* (!) zu denken. Der klassische Fall sind die *Graphitverbindungen* mit ihrer Bildungsweise unter Erhaltung der charakteristischen Kohlenstoffschichten, zwischen die z. B. Kaliumatome oder Metallchloridmoleküle auf definierte Art eingelagert werden<sup>[50]</sup>. In Analogie hierzu ist das Reaktionsvermögen anderer Schichtstrukturen (z. B.  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ <sup>[51]</sup>) sowie das Quellungs- und Kationenaustauschvermögen bestimmter Schichtsilikate (z. B. Montmorillonit)<sup>[52]</sup> zu nennen. Ihr Verhalten ist schon vom schichtförmigen Aufbau der Ausgangssubstanz her plausibel. Dies gilt auch noch für die Einlagerung in bereits vorhandene Röhren. Einlagerungen sind jedoch auch für Strukturen bekannt, die nicht so prädestiniert dafür erscheinen. Neuere Beispiele dieser Art sind die *niederen Oxide des Niobs und Tantals* ( $\text{M}_6\text{O}$ ,  $\text{M}_4\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{O}$ ), die thermodynamisch instabil sind und bei nicht zu hoher Temperatur ( $< 600^\circ\text{C}$ ) aus den Metallen und Sauerstoff entstehen<sup>[53, 54]</sup>. Offenbar werden dabei Sauerstoffatome gelöst und anschließend unter geringfügiger Deformation des Metallgitters geordnet eingelagert. Wichtig ist, daß hier die Beweglichkeit der Sauerstoffatome erheblich größer ist als die der Metallatome. Den gleichen Effekt beobachtet man auch bei höheren Nioboxiden. Die schwarz-blauen Verbindungen  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$  (entsprechend  $\text{NbO}_{2.417}$ ),  $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$  (entsprechend  $\text{NbO}_{2.453}$ ) und andere, die alle eigene Strukturen besitzen, werden an der Luft bei relativ niedriger Temperatur (z. B.  $650^\circ\text{C}$ ) zu farblosem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oxidiert, ohne ihr Bauprinzip zu ändern. Der Übergang in die stabile Struktur (Hochtemperatur-Modifikation  $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ) mit der dazugehörigen Umordnung auch der Niobatome geschieht erst bei wesentlich höherer Temperatur ( $\approx 1100^\circ\text{C}$ )<sup>[55]</sup>.

[50] W. Rüdorff, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* 1, 223 (1959).

[51] W. Rüdorff, *Angew. Chem.* 71, 487 (1959); *Chimia* 19, 489 (1965).

[52] U. Hofmann, *Angew. Chemie.* 80, 736 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 681 (1968).

[53] G. Brauer, H. Müller u. G. Kühner, *J. Less-Common Metals* 4, 533 (1962).

[54] J. Niebuhr, *J. Less-Common Metals* 10, 312 (1966); 11, 191 (1966).

[55] H. Schäfer, R. Gruehn u. F. Schulte, *Angew. Chem.* 78, 28 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 40 (1966).

[56] S. Andersson u. A.D. Wadsley, *Nature* 211, 581 (1966).

Die größere Beweglichkeit des Sauerstoffs relativ zu der des Niobs ist unerwartet. Normalerweise diffundieren die kleineren Kationen viel schneller als die größeren Anionen (vgl. z. B.  $\text{AgJ}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und viele Zundervorgänge). Von der Ionengröße her würde man das auch bei den höheren Nioboxiden annehmen ( $r_{\text{Nb}^{4+}} = 0.69 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$ ). Möglicherweise ist jedoch das Niob wegen seiner hohen Ladung stärker fixiert als der Sauerstoff. Auf jeden Fall ist anzunehmen, daß der schon bei so niedriger Temperatur stattfindenden Sauerstoffaufnahme durch die genannten Nioboxide ein besonderer, bisher ungeklärter Mechanismus zugrunde liegt.

Andersson und Wadsley<sup>[56]</sup> haben für in der Zusammensetzung eng verwandte Verbindungen, die sich vom  $\text{ReO}_3$ -Typ ableiten lassen, ein besonderes Modell für Oxidations- und Reduktionsvorgänge vorgeschlagen: Geht man vom  $\text{ReO}_3$ -Typ mit seiner Eckenverknüpfung der  $\text{ReO}_{6/2}$ -Oktaeder aus, so kann man (z. B. bei den Oxiden der Elemente W, Mo, Nb) bestimmte sauerstoffärmere Verbindungen so beschreiben, daß Blöcke mit  $\text{ReO}_3$ -Struktur an ihren Grenzen nicht über Oktaeder-Ecken, sondern über Oktaeder-Kanten verknüpft sind. Die Größe der  $\text{ReO}_3$ -Blöcke – oder anders ausgedrückt, die Häufigkeit der Ebenen mit Kantenverknüpfung („shear planes“) bestimmt die Zusammensetzung. Diese kann sich bei Sauerstoffaufnahme oder -abgabe an der Kristalloberfläche im ganzen Kristall dadurch ändern, daß die Verknüpfungsebenen schrittweise, d. h. jeweils um den Abstand einer Oktaeder-Kante wandern. So sind im Modell z. B.  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  und  $\text{WO}_3$  ineinander überführbar. Eine experimentelle Prüfung dieses Modells steht noch aus. Experimente mit markierten Atomen<sup>[57]</sup> haben ergeben, daß es zumindest noch einen anderen Mechanismus geben muß: In Einkristallen von  $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$  diffundiert Sauerstoff bevorzugt *parallel* zu den (senkrecht zueinander liegenden) „shear planes“.

Abschließend sei eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung erwähnt: Die im  $\text{ReO}_3$ -Typ kristallisierenden Oxidfluoride  $\text{NbO}_2\text{F}$  und  $\text{TaO}_2\text{F}$  lösen bei wenig erhöhter Temperatur erhebliche HF-Mengen, ohne ihren Ein-kristallcharakter zu verlieren<sup>[58]</sup>.

Es ist anzunehmen, daß HF in die „Perowskit-Lücken“ der Ausgangsstruktur wandert. Dabei ist unwahrscheinlich, daß das im ersten Schritt an der Kristalloberfläche gebundene HF-Molekül selbst in das Innere des Kristalls gelangt. Vielmehr ist anzunehmen, daß das ankommende HF ein auf regulärem Gitterplatz befindliches  $\text{F}^-$  verdrängt; dieses weicht unter Mitnahme von  $\text{H}^+$  in die „Perowskit-Lücke“ aus. Die Wiederholung dieses Schritts ermöglicht im Modell die reversible Auffüllung sämtlicher Perowskit-Lücken mit HF („Stafetten-Mechanismus“).

Damit sind die wichtigsten Aspekte dieses Kapitels nur grob skizziert. Es wäre erwünscht, wenn die verfügbaren Informationen kritisch gesichtet und vermehrt würden. Als Ziel ist eine „Strukturkinetik“ anzustreben, die zwischen Struktur und Reaktionsmechanismus überschaubare und vorhersehbare Zusammenhänge herstellt.

### 3.2. Einfluß von Baufehlern

Die Bedeutung von Baufehlern – insbesondere von Versetzungen – für die kinetische Reaktionsfähigkeit wird z. B. durch die klassische Ätzgrübchen-Methode eben

[57] J. S. Sheasby u. B. Cox, *J. Less-Common Metals* 15, 129 (1968).

[58] H. Schäfer u. C. Brendel, noch unveröffentlicht.

zum Nachweis solcher Fehler veranschaulicht. Auch für Umordnungsvorgänge können Baufehler wichtig sein, wie das folgende Beispiel zeigt: Im thermodynamisch stabilen System der Nioboxide treten bei  $1300^{\circ}\text{C}$  im Bereich  $\text{NbO}_2 - \text{NbO}_{2.5}$  sieben Phasen auf<sup>[12]</sup> (vgl. Abb. 3). Selbst bei  $1300^{\circ}\text{C}$  erfolgt die Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Bodenkörper und einer  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasphase nur langsam ( $\cong 20$  Std.).

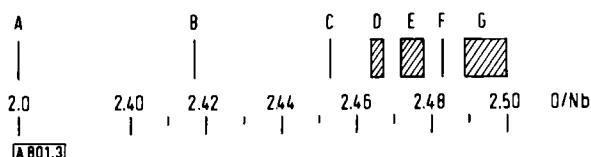


Abb. 3. Bei  $1300^{\circ}\text{C}$  thermodynamisch stabile Nioboxid-Phasen zwischen  $\text{NbO}_2$  und  $\text{NbO}_{2.5}$ [12].

Auch bei niedrigerer Temperatur ( $\approx 1100^{\circ}\text{C}$ ) sind alle diese Phasen – mit Ausnahme von C – erhalten worden. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasphase ist jedoch bei  $1100^{\circ}\text{C}$  stark gehemmt. Interessant ist nun, daß diese Hemmung bei  $\text{NbO}_{2.5}$ -Einkristallen viel stärker ausgeprägt ist als bei  $\text{NbO}_{2.5}$ -Pulver (in beiden Fällen H-Modifikation).

Die Reduktion des Pulvers führt in das Gebiet der Phasen B bis F (Abb. 3), wobei allerdings oft noch keine gut geordneten Stoffe entstehen. Auf diesem Wege wurde die Phase D zuerst beobachtet<sup>[3,59]</sup>.

Die Reduktion der Einkristalle führt nicht zu den Phasen B bis F. Vielmehr bleibt der Einkristallcharakter bis zur Zusammensetzung  $\text{NbO}_{2.44}$  erhalten<sup>[60]</sup>. Es findet ein homogener, reversibler Übergang von  $\text{NbO}_{2.50}$  bis  $\text{NbO}_{2.44}$  statt. Das Homogenitätsgebiet der Phase G wird also beträchtlich (metastabil) erweitert. Bei stärkerer Reduktion bricht das Gitter zusammen, und die neben der Gasphase stabile  $\text{NbO}_2$ -Phase baut sich auf.

Der Einkristall kann hiernach aufgrund eines noch unklarren Mechanismus seine Zusammensetzung ändern, ohne daß eine generelle Umordnung mit Übergang in die stabilen Phasen die Folge ist. Im Pulver sind die Atome viel beweglicher, was nicht nur auf die größere Oberfläche, sondern auch auf Baufehler zurückgeführt wird.

[59] R. Gruehn u. R. Norin, Z. Anorg. Allg. Chem., 367, 209 (1969).  
[60] R. Gruehn, F. Schulte u. H. Schäfer, Angew. Chem. 76, 685 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 634 (1964).

[61] G. F. Hüttig, E. Zeidler u. E. Franz, Z. Anorg. Allg. Chem. 231, 104 (1937).

[62] S. Teichner, F. Juillet u. B. Arghiropoulos, Bull. Soc. Chim. 1959, 1491.

In diesem Abschnitt muß auch die Erscheinung Erwähnung finden, die man nach Hüttig<sup>[61]</sup> mit dem Begriff „Erinnerungsvermögen der festen Materie“ umschreibt. Hier „weiß“ das Reaktionsprodukt noch etwas von der Ausgangssubstanz, was in seinem weiteren Reaktionsverhalten zum Ausdruck kommt; z.B. ergibt  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in der röntgenographisch charakterisierten T-Modifikation beim weiteren Erhitzen unterschiedliche Produkte, je nachdem, ob es a) aus  $\text{NbO}_2$  durch Oxidation mit Luftsauerstoff, b) aus  $\text{NbO}_2$  durch Umsetzung mit Chlor oder c) durch Erhitzen von „Niobsäure“ erhalten wurde<sup>[55]</sup>. So wird deutlich, daß mitunter nicht die Idealstruktur der reagierenden Substanz, sondern ihre typischen Baufehler das eigentlich steuernde Moment repräsentieren.

Es ist klar, daß man bei Untersuchungen auf diesem Gebiet den Einfluß echter Strukturelemente und den der Baufehler eindeutig unterscheiden muß.

Geht man zu sehr stark im Aufbau gestörten Stoffen über, so kommt man zu den „aktiven Stoffen“. Viele Untersuchungen hierüber verdankt man Fricke und seiner Schule. Aktive Stoffe sind im hier erörterten Zusammenhang nicht nur als besonders reaktionsfähige Ausgangsstoffe für fest-fest-Reaktionen wichtig, sondern können auch anders nicht zugängliche Reaktionsprodukte ergeben. Ein neueres Beispiel hierfür ist der reversible (!) Abbau von „aktivem“  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $500^{\circ}\text{C}$  im Vakuum zu schwarzem  $\text{Al}_2\text{O}_{2.96}$ <sup>[62]</sup>.

#### 4. Schlußbemerkung

Die Feststoffchemiker befassen sich zur Zeit vorwiegend mit den Aufbauprinzipien, den Bindungszuständen und den darauf zurückgehenden physikalischen Eigenschaften fester Stoffe. Die Frage nach dem Bildungsmechanismus dieser Stoffe steht im Hintergrund. Viele interessante Synthesewege bleiben so unerforscht und ungenutzt. Es ist die Absicht dieses Beitrags, deutlich zu machen, daß eine solche Situation unbefriedigend ist und daß etwas geschehen sollte. In dem Sinne sind diese kritischen Überlegungen auch ein wenig als Provokation gedacht.

Eingegangen am 21. November 1969 [A 801]