

Von Harald Schäfer^[*]

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 Lösungschemie. 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 ($\approx 10^{-5}$ cm²/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. 10^5 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.

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 Verkümmern der präparativen Arbeitsweise einhergeht.

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

- a) Ohne Kenntnis der Reaktionsabläufe kann man diese auch nicht steuern und ausnutzen.
- b) Ausschließliche Feststoffreaktionen beinhalten keine Reinigungseffekte. Nebenvorgänge (Verdampfung, Reaktion mit der Gefäßwand) stören, weil dadurch das angestrebte Verhältnis der Reaktionspartner in unübersichtlicher Weise verändert wird.
- c) Nur in Ausnahmefällen werden Einkristalle gefunden, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind.
- d) 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.
- e) Man „verpaßt“ alle diejenigen Verbindungen, die nur bei niedriger Temperatur stabil sind.
- f) 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 Ausgangssubstanz.

[*] 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).

2. Erhöhung der Beweglichkeit von Reaktionspartnern

2.1. Volumendiffusion. Fehlstellenkonzentration

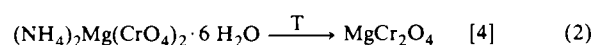
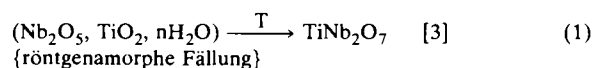
Für die Diffusion im einkristallinen Festkörper ist die Art und Konzentration von Fehlstellen (leere Gitterplätze, besetzte Zwischengitterplätze, Versetzungen) wichtig. Die Gleichgewichtskonzentration an Fehlstellen nimmt exponentiell mit der Temperatur zu. Bei polykristallinem Material ist zudem die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

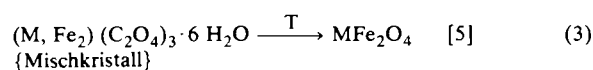
Durch Einbau von Ionen anderer Ladungsstufe in geringer Menge (Dotierung) läßt sich die Fehlstellenkonzentration wesentlich erhöhen. Jedoch wird man wegen der damit verbundenen Verunreinigung der Stoffe diesen Weg selten als präparatives Mittel benutzen.

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

Beispiele:



In ähnlicher Weise wurden aus Komplexen Spinelle MCr_2O_4 mit $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ erhalten^[4].



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

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 CuO beim Erhitzen von Cu -Spänen im O_2 -Strom verläuft über die Cu_2O -Stufe und wegen der erheblichen Diffusionswege durch die Deckschicht hindurch selbst bei Temperaturen um 1000°C langsam. Hingegen setzt sich CuJ bereits bei 300 bis 400°C glatt mit O_2 zu CuO um^[6].

Ähnliches läßt sich für die Bildung von IrO_2 beobachten. Die Oxidation von Ir mit O_2 bleibt bei 800 bis 1000°C ganz unvollständig. Im Gegensatz hierzu wandelt sich IrCl_3 schon bei 600°C im O_2 -Strom vollkommen in IrO_2 um^[7].

Die Umsetzung eines Gemenges von BaCl_2 und NiCl_2 mit F_2 (300°C) führt zu einem Gemenge von BaF_2 und NiF_2 . Dagegen ergibt $\text{Ba}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ mit F_2 das ternäre Fluorid BaNiF_5 ^[8].

Die Darstellung von NiPbF_6 aus den Oxiden PbO und NiO im 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 F_2 -Strom (Aufheizen von Raumtemperatur bis 500°C)^[9].

Der beste Syntheseweg zu MnF_3 ist die Reaktion von $(\text{NH}_4)_2[\text{MnF}_5]$ mit F_2 (350°C)^[10].

Im System $\text{NbO}_2\text{--NbO}_{2.5}$ treten bei 1300°C sieben stabile strukturverwandte Phasen auf^[11,12]. 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^[12]. 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^[13]. Er hat gezeigt, daß beim Wachsen eines Hg -Kristalls aus der Gasphase bei geringem Druck zunächst Hg -Atome „irgendwo“ an der Kristalloberfläche adsorbiert werden, die erst anschließend durch Oberflächendiffusion an ihren endgültigen Platz gelangen^[14]. Ein wichtiger Beitrag waren auch Messungen der Diffusion von Benzophenon an Glasoberflächen^[15]. 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^[16–19]. Heute ist die Rolle der Oberflächendiffusion bei der Adsorption und Chemisorption, beim Kristallwachstum, bei der „Dekorierung“ von Kristalloberflächen (z. B. durch Aufdampfen von Gold^[20,21]) und bei der heterogenen Katalyse (z. B. Wasserstoff-Wanderung bei heterogenen Kontaktmaterialien: „spillover“^[22]) offenkundig^[23]. Dagegen ist die Oberflächendiffusion bei Feststoffreaktionen noch nicht bewußt gefördert und angewendet worden.

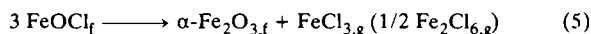
Die Oberflächendiffusion erfordert eine erheblich niedrigere Aktivierungsenergie als die Volumendiffusion. Sie wirkt sich daher schon bei niedrigerer Temperatur aus. Die Diffusionskonstanten für die Oberflächendiffusion entsprechen in ihrer Größenordnung denen in Lösungen oder Schmelzen.

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



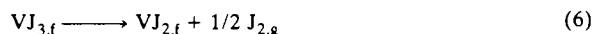
Hierfür gibt es prinzipiell *zwei Reaktionswege*; zum einen die Abspaltung von B unter Bildung einer an A übersättigten AB-Phase mit anschließender Entstehung von A-Keimen, die – umhüllt von der AB-Phase – durch *Volumendiffusion* wachsen, und zum anderen die Abspaltung von B an der AB-Oberfläche, Bildung 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 FeOCl-Kristalls sind Fe^{3+} , O^{2-} und Cl^- bei hinreichender Temperatur beweglich. Hierbei werden in diesem „Oberflächenfilm“ unter möglichst guter elektrostatischer Kompensation (wie in einer Lösung oder Schmelze) verschiedenste Umgebungen des Fe^{3+} -Ions auftreten können. Es wird also vorkommen, daß drei Cl^- einem Fe^{3+} zugeordnet sind; die-

ses Molekül kann dann in den Gasraum entweichen. Als Folge solcher Vorgänge verbleibt eine erhöhte Konzentration an O^{2-} und 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 VJ_3 nach



gefunden^[24]: Entgegen der thermodynamischen Erwartung findet der 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 Joddampf 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 VJ_2 -Gitters.

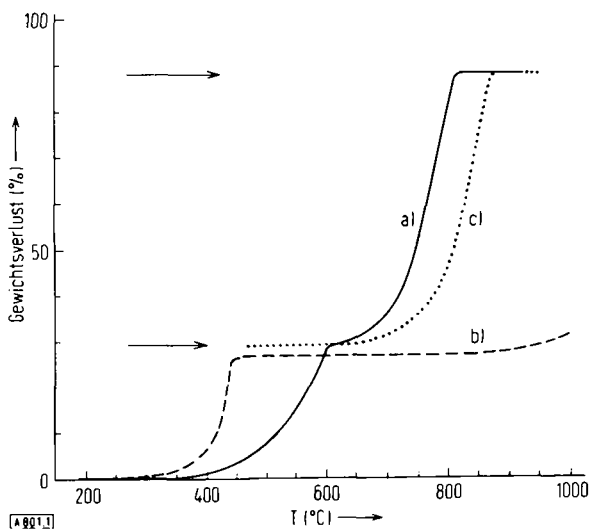


Abb. 1. Abbau von VJ_3 und VJ_2 an der Thermowaage. Temperaturanstieg 2.7°C/min . Die Pfeile geben die Stufenhöhe für reine Jodabspaltung an.

a) VJ_3 ; Vakuum ($< 10^{-3}$ Torr). b) VJ_3 ; 1 atm Argon. c) VJ_2 (rot), gut kristallisiert; Vakuum ($< 10^{-3}$ Torr).

Der Vergleich der Kurven a) und c) zeigt ferner, daß das im Vakuum aus VJ_3 entstehende VJ_2 (a) weniger gut geordnet ist und daher bei niedrigerer Temperatur zerfällt als gut kristallisiertes 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 VJ_2 gut kristallisiert und im Aufbau geordnet ist, während das beim Vakuumabbau erhaltene VJ_2 viele Baufehler aufweist. Damit hängt auch die bei weiterem Temperaturanstieg beobachtete, niedrigere Zerfallstemperatur der im Vakuum erzeugten 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 Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 66, 611 (1962).

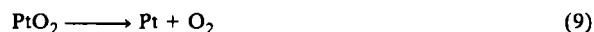
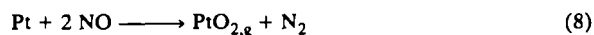
[24] D. Juza, D. Giegling u. H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. 366, 121 (1969).

Es erscheint logisch, einen Schritt weiterzugehen und die Zusammensetzung des Oberflächenfilms durch *Zufuhr 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^[25]:

Ni rekristallisiert stark, wenn es in Gegenwart von Jodspuren auf etwa 1000°C erhitzt wird^[26]. Analoges gilt auch für Fe₂O₃^[27] in Gegenwart von HCl oder für NbO₂ in Gegenwart von J₂^[28].

Bisher wurden diese Erscheinungen *allein* als Transport über die Gasphase mit Hilfe reversibler heterogener Reaktionen gedeutet^[25]. 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^[29] und auch im NO-Strom chemisch transportierbar^[30]:



Gl. (7) und (8) sind für die bekannte Platinverflüchtigung (als PtO₂) bei der NH₃-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 PtO₂ 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^[32], daß auf Gra-

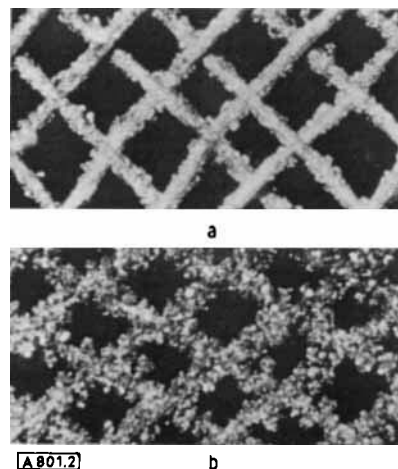
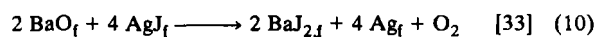


Abb. 2. Platin-Katalysatornetze nach kurz- (a) und langdauernder (b) Verwendung bei der NH₃-Oxidation. Durchmesser der neuen Drähte 0.06 mm^[31].

phit aufgedampftes Silber bereits bei Raumtemperatur rekristallisiert, *wenn ein adsorbierter 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 CO₂?) 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 Fluoridschmelzen 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^[25]

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*:

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

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

[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 Platinschmelze, Hanau.

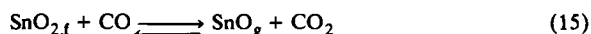
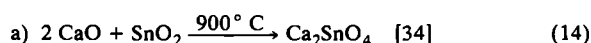
1. Der Übergang fester Ausgangsstoffe in ein festes Endprodukt ist in der Regel mit Volumenverminderung verbunden. Das bedeutet, daß mit fortschreitender Reaktion der mechanische Kontakt zwischen den Reaktionspartnern schlechter wird. Ist jedoch einer der Ausgangsstoffe chemisch transportierbar, so wird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



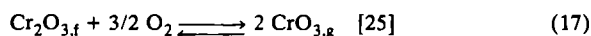
Ist das Reaktionsprodukt AB nicht chemisch transportierbar, so spielt noch immer die Volumendiffusion von A oder B in AB eine wichtige – in der Regel geschwindigkeitsbestimmende – Rolle. Jedoch wird mit der Transportreaktion der Stoff A an der ganzen Oberfläche des B-Korns (und nicht nur punktweise über 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 Überschuß an. So ist die Synthese mit einer Selektion verbunden, und die Analyse des Reaktionsproduktes hat (im Gegensatz zu reinen Feststoffreaktionen) einen Aussagewert.

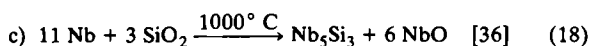
Beispiele:



Die Reaktion wird durch Zugabe von CO oder H₂ wesentlich beschleunigt, weil dann SnO₂ über SnO_g transportierbar wird.



In Gegenwart von Sauerstoff findet die Reaktion auch bei räumlicher Trennung der Komponenten statt; hierbei wandert Cr₂O₃ zum NiO.

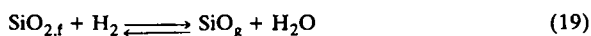


[34] S. Tamaru et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 184, 385 (1929); 195, 309 (1931); 206, 49 (1932).

[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 H₂ verläuft die Reaktion dagegen vollständig; SiO₂ 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 Nb₅Si₃ und NbO^[37].

Ähnlich reagiert Quarzglas mit Tantal (Bildung von Ta₂Si und Ta₂O₅)^[38] und mit Vanadin (Bildung von V₃Si und VO)^[39], 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, V₂O₃ und VO₂ bei 700 °C in Quarzampullen^[40] führt zur Bildung von CdV₂O₄, CdVO₃ und CdV₃O₇. Zum Teil wurde zur Kompensation des Quarzangriffs zusätzliches CdO in Tablettenform in die Ampulle gegeben. Da dies nützlich war, kann das nur bedeuten, daß die Gasphase am Reaktionsablauf beteiligt ist. Gasmoleküle: H₂O, H₂, Cd; Transport von CdO nach Gl. (21).



Dieser Transportvorgang ist bereits im Temperaturgefälle beobachtet worden^[41].

Im Zusammenhang mit der Wirksamkeit kleiner Wassermengen ist der partielle Sauerstoff-Transport durch H₂/H₂O 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 H₂ oder H₂O jedoch schnell und vollständig. Die H₂/H₂O-Gasphase baut NbO₂ zu NbO ab und Nb zu NbO auf^[28].

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.

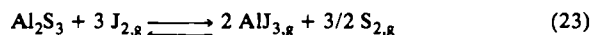
5. In der Regel werden ohne besondere Vorkehrungen Kristalle des Reaktionsprodukts erhalten, die zumindest die für Röntgen-Untersuchungen erforderliche Größe besitzen, oft aber ≥ 1 mm Kantenlänge haben.

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.

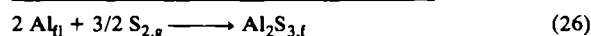
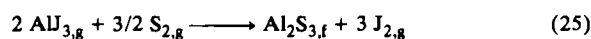
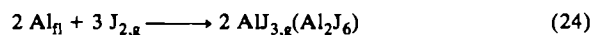
7. Durch eine „gepufferte Gasphase“ können bei komplizierten Phasenverhältnissen oder innerhalb von Homogenitätsgebieten bestimmte Zusammensetzungen gezielt eingestellt werden^[42].

Beispiele:

e) Aluminium setzt sich mit gasförmigem Schwefel selbst bei 800 °C nur sehr langsam zu Al_2S_3 um (Quarzampulle; Al in Al_2O_3 -Schiffchen). Das flüssige Aluminium ist mit einer Al_2S_3 -Haut bedeckt, die als Diffusionsbarriere wirkt. Wird das gleiche Experiment bei Zugabe von wenig Jod und im Temperaturgefälle 800 \longrightarrow 700 °C durchgeführt, so scheidet sich Al_2S_3 in großen farblosen Kristallen in der 700 °C-Zone ab^[43]. Eine Al_2S_3 -Deckschicht bildet sich nicht aus, weil Al_2S_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^[44].

f) Neuerdings wurde beobachtet^[45,46], daß zahlreiche Sulfide (z. B. TiS_2 , „VS_{1.7}“, NbS_2 , TaS_2 , Cr_2S_3 , MoS_2 , WS_2 , FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , PdS , PtS) unter beträchtlichem Schwefeldruck (≈ 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 In_2O_3 mit W + 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 \longrightarrow 1050 °C) anzusehen^[47]. Hierbei schieden sich $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ und In_xWO_3 nebeneinander in Kristallen ab. Wahrscheinlich enthielt die Gasphase die Moleküle H_2O , H_2 , In_2O , $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ und W_3O_9 .

h) Auf die Trennung von Reaktionsprodukten durch Unterschiede in der Transportrichtung wurde schon mehrfach hingewiesen^[25]. 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	J_2	[25]
Cu	Cu_2O	600/900	HCl	[49]
CuO	Cu_2O	700/800	HCl	[43,46]
(NbO_2) [48]	NbO	950/1100	J_2	[28]
$\text{Nb}_{12}\text{O}_{39}$	(NbO_2) [48]	650/750	J_2	[28]
NbAs_2	NbAs	850/1050	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 einzugreifen.

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 Ausgangssubstanz bei deren Umsetzungen vielfältig Bedeutung erlangen:

Es können strukturelle Bauelemente der Ausgangssubstanz (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 NbO_2 -Menge gering. 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^[50]. In Analogie hierzu ist das Reaktionsvermögen anderer Schichtstrukturen (z. B. MoS_2 , WS_2 ^[51]) sowie das Quellungs- und Kationenaustauschvermögen bestimmter Schichtsilikate (z. B. Montmorillonit)^[52] 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 Tantal* (M_6O , M_4O , M_2O), die thermodynamisch instabil sind und bei nicht zu hoher Temperatur ($< 600^\circ\text{C}$) aus den Metallen und Sauerstoff entstehen^[53,54]. 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 $\text{NbO}_{2.455}$) und andere, die alle eigene Strukturen besitzen, werden an der Luft bei relativ niedriger Temperatur (z. B. 650°C) zu farblosem Nb_2O_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 ($\approx 1100^\circ\text{C}$)^[55].

[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. AgJ , Ag_2S , Cu_2O und viele Zundervorgänge). Von der Ionengröße her würde man das auch bei den höheren Nioboxiden annehmen ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.69 \text{ \AA}$; $r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$). 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^[56] haben für in der Zusammensetzung eng verwandte Verbindungen, die sich vom ReO_3 -Typ ableiten lassen, ein besonderes Modell für Oxidations- und Reduktionsvorgänge vorgeschlagen: Geht man vom 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 ReO_3 -Struktur an ihren Grenzen nicht über Oktaeder-Ecken, sondern über Oktaeder-Kanten verknüpft sind. Die Größe der 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 WO_3 ineinander überführbar. Eine experimentelle Prüfung dieses Modells steht noch aus.

Experimente mit markierten Atomen^[57] 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 ReO_3 -Typ kristallisierenden Oxidfluoride NbO_2F und TaO_2F lösen bei wenig erhöhter Temperatur erhebliche HF-Mengen, ohne ihren Einkristallcharakter zu verlieren^[58].

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 F^- verdrängt; dieses weicht unter Mitnahme von 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°C im Bereich $\text{NbO}_2 - \text{NbO}_{2.5}$ sieben Phasen auf^[12] (vgl. Abb. 3). Selbst bei 1300°C erfolgt die Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Bodenkörper und einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasphase nur langsam (≈ 20 Std.).

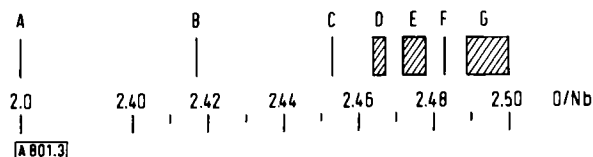


Abb. 3. Bei 1300°C thermodynamisch stabile Nioboxid-Phasen zwischen NbO_2 und $\text{NbO}_{2.5}$ ^[12].

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°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^[3,59].

Die Reduktion der *Einkristalle* führt nicht zu den Phasen B bis F. Vielmehr bleibt der Einkristallcharakter bis zur Zusammensetzung $\text{NbO}_{2.44}$ erhalten^[60]. 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 NbO_2 -Phase baut sich auf.

Der *Einkristall* kann hiernach aufgrund eines noch ungeklärten 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. Arghipoulos, Bull. Soc. Chim. 1959, 1491.

In diesem Abschnitt muß auch die Erscheinung Erwähnung finden, die man nach Hüttig^[61] 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 Nb_2O_5 in der röntgenographisch charakterisierten T-Modifikation beim weiteren Erhitzen unterschiedliche Produkte, je nachdem, ob es a) aus NbO_2 durch Oxidation mit Luft-sauerstoff, b) aus NbO_2 durch Umsetzung mit Chlor oder c) durch Erhitzen von „Niobsäure“ erhalten wurde^[55].

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“ Al_2O_3 bei 500°C im Vakuum zu schwarzem $\text{Al}_2\text{O}_{2.96}$ ^[62].

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]