

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«
HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

84. JAHRGANG 1972
HEFT 6
SEITE 227–270

Mechanismen von Reaktionen im festen Zustand

Von Kurt Hardel^[*]

Am Beispiel der verhältnismäßig gut untersuchten Reaktion zweier fester Phasen X und Y zu einer festen Verbindung XY_v werden die Transportmechanismen und Reaktionsschritte erörtert. Als Untersuchungsmethoden werden diskutiert: Bestimmung des Zeitgesetzes, Markierungsversuche sowie Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es wird darauf hingewiesen, daß die Untersuchung von Pulverreaktionen zu problematischen Aussagen führt.

1. Einleitung

Befindet sich eine feste Phase X mit einer festen Phase Y in Kontakt, so können sich X und Y bei einer Temperatur, bei der die Beweglichkeiten der Partikeln im festen Zustand genügend groß sind, zu einem oder mehreren festen Reaktionsprodukten XY_{v₁}, XY_{v₂}, ... umsetzen, welche die Ausgangsstoffe voneinander trennen. Einen derartigen Vorgang bezeichnet man als Festkörperreaktion. Dabei können X und Y Elemente oder Verbindungen sein. Die Reaktion verläuft im allgemeinen exotherm, weil die Reaktionsentropie bei festen Stoffen klein ist. Analoges gilt für Reaktionen zwischen mehreren festen Phasen X₁, X₂, ... und mehreren festen Phasen Y₁, Y₂, ..., die zu einem oder mehreren festen Reaktionsprodukten führen.

Wird ausschließlich die Reaktion zwischen einer einzigen festen Phase X und einer einzigen festen Phase Y betrachtet, dann kann man folgende Reaktionstypen unterscheiden:

1. Bildung einer oder mehrerer Verbindungen;
2. Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen den Ausgangsstoffen;
3. Bildung einer Mischkristallreihe mit Mischungslücke;
4. Doppelte Umsetzungen, z.B. PbS_(f) + CdO_(f) → PbO_(f) + CdS_(f)^[1];
5. Überlagerung der Festkörperreaktion von einer zusätzlichen Zersetzung eines Ausgangsstoffes unter Gasabgabe, z.B. BaCO_{3(f)} + WO_{3(f)} → BaWO_{4(f)} + CO_{2(g)}.

Im folgenden wird nur der verhältnismäßig gut untersuchte Reaktionstyp 1 behandelt, und zwar die Bildung einer einzigen Verbindung XY_v mit geringer Phasen-

breite. Dabei sollen X, Y binäre Ionenverbindungen mit gleichem Anion, XY_v eine ternäre Ionenverbindung sein. Für diesen einfachen Fall werden die Reaktionsmechanismen und die wichtigsten Untersuchungsmethoden erörtert. Beispiele sind der zitierten Literatur zu entnehmen.

2. Reaktionsmechanismen

Bei Reaktionsbeginn ist folgender Reaktionsschritt anzunehmen:

(I) Austauschvorgänge von Partikeln an der Phasengrenze zwischen den beiden Ausgangsstoffen und Bildung des Reaktionsproduktes (Phasengrenzreaktion).

Ist das Reaktionsprodukt eine ternäre Verbindung und ist der Kontakt zwischen den festen Stoffen ideal, so sind nach Ausbildung einer zusammenhängenden, porosenfreien Reaktionsschicht drei Transportmechanismen denkbar, die man als Grenzfälle aufzufassen hat und die am Beispiel der Spinellbildung aus den Oxiden in Abbildung 1 schematisch dargestellt sind. Zu unterscheiden sind die Wanderung von Kationen sowie Anionen durch das Reaktionsprodukt in gleicher Richtung und der entgegengesetzte Kationentransport^[2]. Für den Fall der gleichgerichteten Wanderung der Kationen und Anionen des Stoffes AO durch das Reaktionsprodukt zum Ausgangsstoff B₂O₃ (Abb. 1) sind als weitere Reaktionsschritte zu diskutieren:

(II) Durchtritt der Partikeln durch die Phasengrenze 1 zwischen dem Ausgangsstoff AO und dem Reaktionsprodukt (Phasengrenzreaktion).

(III) Diffusion der Kationen und Anionen des Stoffes AO durch das Reaktionsprodukt, und zwar Volumendiffusion

[*] Prof. Dr.-Ing. K. Hardel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

oder Diffusion über Korngrenzen und Versetzungen der Kristallite des Reaktionsproduktes.

(IV) Reaktion der Kationen und Anionen des Stoffes AO an der Phasengrenze 2 mit dem Ausgangsstoff B_2O_3 zum Reaktionsprodukt (Phasengrenzreaktion).

Bei gleichgerichteter Wanderung der Kationen und Anionen des Stoffes B_2O_3 durch das Reaktionsprodukt und beim entgegengesetzten Kationentransport (Abb. 1) lassen sich analoge Reaktionsschritte annehmen.

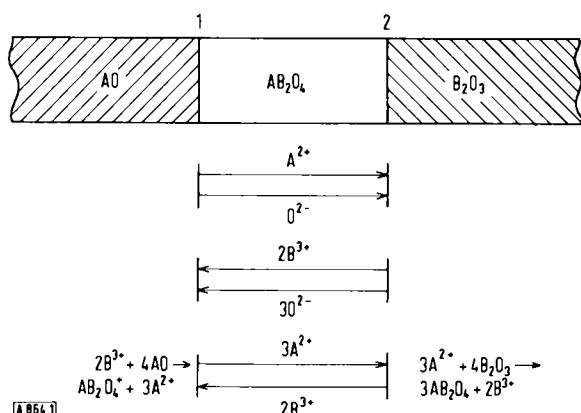


Abb. 1. Transportmechanismen bei idealem Kontakt zwischen den festen Stoffen.

Ist der Kontakt zwischen den Ausgangsstoffen oder zwischen einem der Ausgangsstoffe und dem Reaktionsprodukt unzureichend oder enthält die Reaktionsschicht Poren, so sind andere Transportmechanismen möglich, und zwar der Übergang eines Ausgangsstoffes über die Gasphase oder der Transport der Nichtmetallkomponente über die Gasphase bei gleichzeitiger Wanderung von Kationen und Elektronen oder Defektelektronen durch die Reaktionsschicht (Abb. 2).

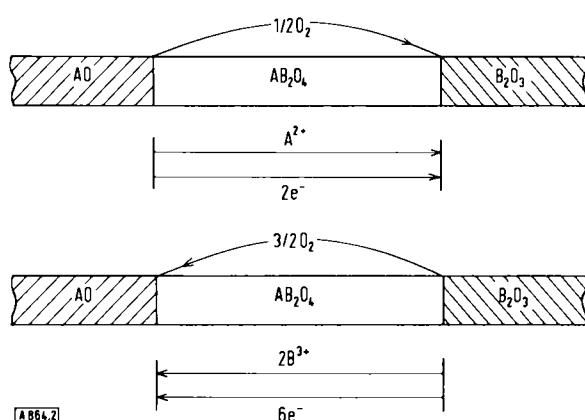


Abb. 2. Transportmechanismen für den Fall, daß der Kontakt zwischen den festen Stoffen unzureichend und der Partialdruck der Nichtmetallkomponente hinreichend groß ist.

Austauschvorgänge von Partikeln an der Phasengrenze bei Reaktionsbeginn sind durch LEED-Untersuchungen bewiesen worden^[3].

Der Mechanismus der Bildung des Reaktionsproduktes bei den Reaktionsschritten (I) und (IV) ist bisher nicht genügend geklärt. Es ist anzunehmen, daß es bei der Pha-

sengrenzreaktion (I) oder (IV) wegen der begrenzten Löslichkeit des Reaktionsproduktes im Ausgangsstoff zu einer Übersättigung des Ausgangsstoffes mit dem Reaktionsprodukt und damit zur heterogenen Keimbildung und zum Keimwachstum kommen kann. Die heterogene Keimbildung ist an der Phasengrenze sowie in Nähe der Phasengrenze an zwei- und eindimensionalen Baufehlern, an Leerstellen oder Fremdatomen möglich^[4]. Bei der Spinnellbildung aus den Oxiden wurde für den Fall des entgegengesetzten Kationentransportes und der strukturellen Verwandtschaft zwischen dem Reaktionsprodukt und einem der Ausgangsstoffe folgender Mechanismus diskutiert^[5]: Die kleinen Kationen diffundieren nach dem Durchtritt durch die Phasengrenze zwischen dem Reaktionsprodukt und dem Ausgangsstoff (Abb. 1) in den Ausgangsstoff und besetzen die Gitterplätze des Kationenteilgitters des Reaktionsproduktes, während das Anionenteilgitter dieses Ausgangsstoffes durch Änderung der Stapelfolge der Netzebenen in das Anionenteilgitter des Reaktionsproduktes übergeht. Dies geschieht durch Wanderung von Teilversetzungen.

Der Reaktionsschritt (II), also die endliche Geschwindigkeit des Durchtrittes der Partikeln durch die Phasengrenze zwischen einem Ausgangsstoff und dem Reaktionsprodukt (Abb. 1), läßt sich nachweisen^[6]. Der Durchtritt der Partikeln durch die Phasengrenze kann bei Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht an der Phasengrenze gehemmt sein und so zum geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion werden.

Die nur von der Konzentration der Punktfehlstellen im Gitter des Reaktionsproduktes abhängige Volumendiffusion durch das Reaktionsprodukt wurde vielfach untersucht. Reaktionsschichten, die mindestens mehrere Mikrometer stark sind und bei denen bei genügend hoher Reaktionstemperatur die Volumendiffusion häufig der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion ist, sind der Untersuchung verhältnismäßig leicht zugänglich. Setzt man voraus, daß sich die einzelnen Partikeln unabhängig voneinander bewegen und daß die Ionenströme ausschließlich durch die Elektroneutralitätsbedingung miteinander gekoppelt sind, dann sind die drei in Abbildung 1 schematisch dargestellten Diffusionsmechanismen zu unterscheiden, wenn das Reaktionsprodukt eine ternäre Verbindung ist. Da die Komponentendiffusionskoeffizienten der verschiedenen Ionensorten im allgemeinen unterschiedlich sind, wird die Geschwindigkeit der Festkörperreaktion von jener Ionensorte bestimmt, deren Beweglichkeit zwischen den Beweglichkeiten der beiden anderen Ionensorten liegt. Bei entgegengesetzter Kationendiffusion beispielsweise ist die Beweglichkeit der am langsamsten diffundierenden Kationensorte geschwindigkeitsbestimmend^[7].

Ist die Reaktionstemperatur nicht so hoch, daß Volumendiffusion überwiegt, so kann die Diffusion der Partikeln über die Korngrenzen und Versetzungen („Versetzungspipes“) der Kristallite des Reaktionsproduktes zum geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Reaktion werden. In diesem Fall hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der relativen Orientierung der benachbarten Kristallite des Reaktionsproduktes^[8] und von der Größe der

kohärenten Kristallbereiche ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist um so größer, je kleiner die mittlere Kristallitgröße oder die mittlere Größe der Kohärenzbereiche des Reaktionsproduktes ist^[9–11]. Wenn das Reaktionsprodukt eine ternäre Verbindung ist, kann man in Analogie zur Volumendiffusion eine gleichgerichtete Diffusion von Kationen und Anionen oder eine entgegengesetzte Kationendiffusion diskutieren.

Ist gesichert, daß die Bildung des Reaktionsproduktes beim Reaktionsschritt (IV) während der gesamten Reaktion mit Keimbildungsprozessen an der Phasengrenze zwischen dem Reaktionsprodukt und dem Ausgangsstoff (Abb. 1) gekoppelt ist, so ist eine Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße des Reaktionsproduktes von der Keimbildungshäufigkeit des Reaktionsproduktes an dieser Phasengrenze möglich. Demnach muß bei geschwindigkeitsbestimmender Korngrenzendiffusion durch das Reaktionsprodukt geprüft werden, ob Faktoren, die die Keimbildungshäufigkeit des Reaktionsproduktes an der Phasengrenze zwischen dem Ausgangsstoff und dem Reaktionsprodukt beeinflussen, eine Änderung der mittleren Kristallitgröße des Reaktionsproduktes und damit der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Solche Faktoren wären beispielsweise die Kristallstruktur, die kristallographische Orientierung und die Defektstruktur des Ausgangsstoffes sowie die Kontaminierung der Ausgangsstoff mit Fremdatomen^[12–14]. Der Mechanismus ist noch nicht zweifelsfrei bewiesen^[9].

Bei unzureichendem Kontakt zwischen den festen Stoffen muß ein Einfluß der Gasphase auf die Festkörperreaktion berücksichtigt werden. Bleiben während der Reaktion zwischen einem der Ausgangsstoffe und der Reaktionsschicht Hohlräume, in denen sich ein bestimmter Partialdruck des Ausgangsstoffes einstellt, und ist die Reaktionstemperatur so hoch, daß dieser Partialdruck nicht vernachlässigbar klein ist, so erfolgt der Stofftransport über die Gasphase. Bei genügend dünnen Reaktionsschichten können die Verdampfung des Ausgangsstoffes, der Transport in der Gasphase und die Kondensation auf dem Reaktionsprodukt geschwindigkeitsbestimmend werden^[5]. Dies läßt sich auch beobachten^[15]. Bei dicken Schichten des Reaktionsproduktes sind allerdings Diffusionsvorgänge durch das Reaktionsprodukt der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion.

Ist die Teilleitfähigkeit von Elektronen oder Defektelektronen in dem Reaktionsprodukt nicht vernachlässigbar klein und der Partialdruck der Nichtmetallkomponente hinreichend groß, dann kann bei unzureichendem Kontakt zwischen den festen Stoffen oder für den Fall, daß die Reaktionsschicht Poren enthält, die Nichtmetallkomponente über die Gasphase transportiert werden, während ein Elektronen- oder Defektelektronenstrom durch das Reaktionsprodukt die Elektroneutralität aufrechterhält. In Abbildung 2 ist am Beispiel der Spinellbildung aus den Oxiden der Sauerstofftransport über die Gasphase bei gleichzeitigem Transport der Kationen A^{2+} oder B^{3+} und von Elektronen durch die Spinellschicht schematisch dargestellt. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die einzelnen Partikeln unabhängig voneinander bewegen und daß die Ionen- und Elektronen- oder Defektelektronenströme

ausschließlich durch die Elektroneutralitätsbedingung miteinander gekoppelt sind. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Diffusion der Kationen A^{2+} oder B^{3+} durch das Reaktionsprodukt. Wird der Sauerstoffpartialdruck soweit vermindert, daß an der Phasengrenze nicht mehr genügend Sauerstoffmoleküle zur Reaktion bereitstehen, so muß ein anderer Transportmechanismus wirksam werden^[16].

Ist der Partialdruck der Nichtmetallkomponente hinreichend groß, so kann bei gutem Kontakt zwischen den festen Stoffen der Sonderfall eintreten, daß das Reaktionsprodukt nicht nur zwischen den Ausgangsstoffen, sondern auch auf einem Teil der Oberfläche eines der Ausgangsstoffe entsteht^[17]. Dann ist im Innern der Reaktionsschicht eine entgegengesetzte Kationendiffusion (Abb. 1), in den oberflächennahen Randzonen aber eine Wanderung von Kationen und Elektronen oder Defektelektronen durch das Reaktionsprodukt bei gleichzeitigem Transport der Nichtmetallkomponente über die Gasphase möglich (Abb. 2).

Welcher Reaktionsschritt der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion ist, hängt vor allem von den experimentellen Bedingungen ab, unter denen die Festkörperreaktion abläuft. Der Transportmechanismus wird im wesentlichen von den Versuchsbedingungen, den Beweglichkeiten der verschiedenen Ionensorten im Reaktionsprodukt und den elektronischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes bestimmt.

3. Untersuchungsmethoden

Im folgenden wird ein isothermer Reaktionsablauf vorausgesetzt. Die Voraussetzung ist erfüllt, wenn der Stoffumsatz pro Zeiteinheit verhältnismäßig klein ist. Diese Annahme ist bei Festkörperreaktionen des in Abschnitt 1 charakterisierten Typs im allgemeinen zulässig.

Für die Aufklärung der Mechanismen solcher Festkörperreaktionen werden vor allem folgende Methoden verwendet:

1. Bestimmung des Zeitgesetzes zur Ermittlung jenes Reaktionsschrittes, der der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion ist;
2. Markierung der Phasengrenze zwischen den Ausgangsstoffen vor Reaktionsbeginn zur Bestimmung des Transportmechanismus;
3. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Volumendiffusion durch das Reaktionsprodukt der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion ist. Auf diese Weise kann man ermitteln, welche der diffundierenden Ionensorten die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

3.1. Bestimmung des Zeitgesetzes

Ist die Phasengrenzreaktion (II) oder (IV) der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Stärke Δx der

Reaktionsschicht, und man beobachtet ein lineares Zeitgesetz, das in der Form

$$\Delta x = l't \quad (1)$$

angegeben werden kann, wenn der Reaktionsquerschnitt konstant bleibt und wenn man das Wachstum der Reaktionsschicht als eindimensionales Problem behandeln darf. l' bedeutet die Geschwindigkeitskonstante, t die Reaktionszeit.

Bei geschwindigkeitsbestimmender Keimbildung kann man ebenfalls ein lineares Zeitgesetz erhalten, das die erste Näherung des Exponentialansatzes für die Keimbildung ist und das sich nach Ausbildung einer zusammenhängenden Reaktionsschicht in der Form der Gleichung (1) darstellen läßt. Der Exponentialansatz ist der wichtigste Ansatz für die Keimbildung.

Eine Unterscheidung, ob die Phasengrenzreaktion (II) bzw. (IV) oder die Keimbildung des Reaktionsproduktes der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion ist, ist nur möglich, wenn man weitere Untersuchungsmethoden hinzuzieht. Im Fall der Keimbildung läßt sich als zusätzliche Untersuchungsmethode eventuell die Mikroskopie oder Elektronenmikroskopie einsetzen, wenn es gelingt, die Reaktionsschicht von einem der beiden Ausgangsstoffe zerstörungsfrei zu trennen.

Bei geschwindigkeitsbestimmender Volumendiffusion durch das Reaktionsprodukt ist die Reaktionsgeschwindigkeit um so kleiner, je größer die Stärke Δx der Reaktionsschicht ist. Es gilt das parabolische Zeitgesetz, das bei konstantem Reaktionsquerschnitt – also bei eindimensionalem Wachstum der einphasigen Reaktionsschicht – in der Form

$$\Delta x^2 = 2k't \quad (2)$$

angegeben werden kann. k' ist die Geschwindigkeitskonstante, t die Reaktionszeit. Gleichung (2) beschreibt das Wachstum der Reaktionsschicht auch dann, wenn nicht die Volumendiffusion, sondern die Diffusion über die Korngrenzen und Versetzungen der Kristallite des Reaktionsproduktes der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion ist. Voraussetzung ist allerdings, daß die Flußgleichung^[18] auf die Ionenströme anwendbar ist^[19].

Eine Unterscheidung zwischen geschwindigkeitsbestimmender Volumendiffusion und geschwindigkeitsbestimmender Diffusion über die Korngrenzen und Versetzungen ist möglich, wenn sich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der mittleren Kristallitgröße oder der mittleren Größe der Kohärenzbereiche des Reaktionsproduktes beobachten läßt. Die mittlere Kristallitgröße kann mikroskopisch oder elektronenmikroskopisch bestimmt werden; die mittlere Größe der kohärent streuenden Kristallbereiche läßt sich aus der Integralbreite der Röntgenreflexe des Reaktionsproduktes ermitteln. Außerdem erhält man aus dem Vergleich der Aktivierungsenergien der beiden Prozesse einen Hinweis darauf, welcher der beiden Diffusionsmechanismen überwiegt. Der Wert der Aktivierungsenergie der Diffusion über

Korngrenzen und Versetzungen der Kristallite des Reaktionsproduktes ist relativ klein.

Abweichungen vom parabolischen Zeitgesetz (2) zu Beginn der Reaktion, also bei geringer Stärke der Reaktionsschicht, lassen sich im Fall des unzureichenden Kontaktes zwischen einem der Ausgangsstoffe und der Reaktionsschicht auch darauf zurückführen, daß die Verdampfung, die Kondensation oder der Transport eines der Ausgangsstoffe in der Gasphase die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmt^[15]. Bei genügend dünnen Reaktionsschichten wird der Übergang über die Gasphase geschwindigkeitsbestimmend, und es ist ein lineares Zeitgesetz (1) zu erwarten, wenn der Diffusionsweg in der Gasphase während der Reaktion konstant bleibt^[15].

3.1.1. Untersuchung von Pulverreaktionen

Obgleich Pulverreaktionen in der präparativen Feststoffchemie und in der Technik große Bedeutung zukommt, ist die eindeutige Bestimmung des Zeitgesetzes bei diesen Reaktionen schwierig, weil das Wachstum der Reaktionsschicht ein dreidimensionales Problem ist, die Stärke der Reaktionsschicht nicht direkt gemessen werden kann und sich der Reaktionsquerschnitt während der Reaktion ändert. Außerdem komplizieren andere Parameter – wie die Korngröße, die Korngrößenverteilung, die Porosität der Körner und die Packungsdichte – die Untersuchung zusätzlich. Deshalb ist die Bestimmung des Mechanismus von Pulverreaktionen selbst dann problematisch^[20], wenn Diffusionsvorgänge durch das Reaktionsprodukt geschwindigkeitsbestimmend sind und die häufig benutzten Gleichungen von *Jander*^[21] sowie von *Serin* und *Ellickson*^[22] verwendet werden können.

3.1.2. Untersuchung von Reaktionsschichten mit planparallelen Phasengrenzen

Verwendet man für die Bestimmung des Zeitgesetzes die Ausgangsstoffe in kompakter Form, und zwar als Einkristallschnitt oder Sinterkörper mit ebenen Stirnflächen, so entsteht das Reaktionsprodukt zwischen den Ausgangsstoffen als Schicht mit konstantem Reaktionsquerschnitt und mit planparallelen Phasengrenzen. In diesem Fall kann das Wachstum der Reaktionsschicht als eindimensionales Problem behandelt werden. Bei Reaktionsschichten, deren Stärke Δx mindestens mehrere Mikrometer beträgt, läßt sich Δx an Schliffen senkrecht zum Reaktionsquerschnitt mikroskopisch direkt messen und damit das Zeitgesetz ermitteln. Das Verfahren wird häufig angewendet.

Setzt man den einen Ausgangsstoff als Einkristallschnitt oder Sinterkörper ein und bringt auf das ebene Substrat eine Deckschicht des zweiten Ausgangsstoffes auf, und zwar durch Bedampfen im Vakuum oder durch Kathodenzerstäubung, so kann man bei geeigneten Versuchsbedingungen einen optimalen Kontakt zwischen den Ausgangsstoffen erzielen. Dann entsteht das Reaktionsprodukt unter der Deckschicht im allgemeinen ebenfalls als zusammenhängende Schicht mit konstantem Reaktionsquerschnitt und planparallelen Phasengrenzen, so daß das Wachstum der Reaktionsschicht als eindimensionales Problem behandelt werden darf. Da bei dieser

Methode nur eine dünne Deckschicht auf das Substrat aufgebracht wird, eignet sich das Verfahren zur Bestimmung des Zeitgesetzes an dünnen, maximal einige 10^4 Å starken Reaktionsschichten. Die Methode ermöglicht Aussagen über die Anfangsstadien einer Festkörperreaktion, also beispielsweise über jene Reaktionsschritte (I) bis (IV), die im Fall dünner Reaktionsschichten geschwindigkeitsbestimmend werden können. Über die Anfangsstadien von Festkörperreaktionen ist sehr wenig bekannt^[9, 15], wenn man von den problematischen Ergebnissen der Untersuchung von Pulverreaktionen absieht.

Allerdings ist eine mikroskopische Messung der Stärke der dünnen Reaktionsschichten an Schliffen senkrecht zum Reaktionsquerschnitt nicht möglich. In einigen Fällen kann man die Deckschicht des einen Ausgangsstoffes von der Reaktionsschicht mit einem geeigneten Lösungsmittel quantitativ ablösen, die Stärke Δx der einphasigen Reaktionsschicht bei bekannter Dichte des Reaktionsproduktes und bekanntem Querschnitt der Reaktionsschicht gravimetrisch ermitteln und das Zeitgesetz bestimmen. In zahlreichen anderen Fällen lässt sich ein Verfahren anwenden^[23], welches auf der Messung der Stärke Δx der dünnen, maximal mehrere 10^3 Ångström starken Reaktionsschicht XY_v zwischen dem mindestens einige Millimeter dicken Substrat X des einen Ausgangsstoffes und der dünnen Deckschicht Y des anderen Ausgangsstoffes durch Röntgenfluoreszenzanalyse beruht (Abb. 3).

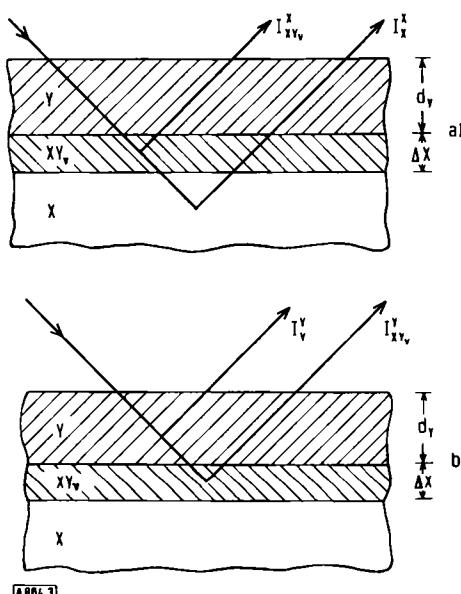


Abb. 3. Entstehung der Röntgenfluoreszenzstrahlung in der Probe.

Bestimmt man die Intensität der durch monochromatische Röntgenstrahlen angeregten Röntgenfluoreszenzstrahlung eines Elementes in der Probe vor Reaktionsbeginn, also ohne die Reaktionsschicht XY_v , und nach der Reaktionszeit t , also mit der Reaktionsschicht XY_v , so kann man aufgrund der Intensitätsänderung der Röntgenfluoreszenzstrahlung die Stärke Δx der Reaktionsschicht nach der Reaktionszeit t messen und das Zeitgesetz bestimmen. Die Intensität I der Röntgenfluoreszenzstrahlung erhält man durch Oberflächenmessung ohne Zerstörung der Probe. Folgende Voraussetzungen müssen erfüllt sein:

1. Die Reaktionsschicht liegt als zusammenhängende Schicht mit planparallelen Phasengrenzen vor. Die Rauigkeit der Phasengrenzen wird vernachlässigt.
2. Im quasibinären System der Ausgangsstoffe X und Y bildet sich nur eine Verbindung XY_v , oder die Schichtstärken von Verbindungen, die in diesem System zusätzlich entstehen, sind vernachlässigbar klein. Die Ausgangsstoffe und das Reaktionsprodukt haben eine geringe Phasenbreite.
3. Die Deckschicht Y enthält ein Element Y, das im Substrat X nicht vorkommt, oder umgekehrt.
4. Die Röntgenfluoreszenzstrahlung des angeregten Elementes wird beim Durchqueren der Probe genügend stark geschwächt.

Es sind dann zwei Meßmethoden zu unterscheiden – je nachdem, ob das Element X im Substrat X und in der Reaktionsschicht XY_v unter der Deckschicht Y zur Röntgenfluoreszenz angeregt wird (Abb. 3a) oder das Element Y in der Deckschicht Y und in der Reaktionsschicht XY_v (Abb. 3b). Für beide Fälle lassen sich Funktionen zur Bestimmung der Stärke Δx der Reaktionsschicht unter der Deckschicht angeben^[1], wenn die Schwächungskoeffizienten der Röntgenstrahlung durch Untersuchung der Deckschicht Y ohne Reaktionsschicht XY_v und der Reaktionsschicht XY_v ohne Deckschicht Y bestimmt werden können. Bei der experimentellen Durchführung wählt man die günstigere der beiden Methoden (Abb. 3a oder 3b) aus. Es empfiehlt sich, jenes Element in der Probe anzuregen, dessen Röntgenfluoreszenzstrahlung beim Durchqueren der Probe am stärksten geschwächt wird. Das sind insbesondere Elemente mit relativ niedriger Ordnungszahl, welche langwellige Röntgenstrahlung emittieren.

Das Verfahren wurde durch Messung der Stärke Δx dünner, bis zu mehreren 10^3 Å starker Pb_2SiO_4 -Schichten erfolgreich geprüft^[24]. Die Pb_2SiO_4 -Schicht befand sich zwischen einem Quarzeinkristall- oder Quarzglas-Substrat und einer dünnen PbO-Deckschicht. Die durch die Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Δx -Werte stimmten mit jenen Δx -Werten überein, die nach dem Ablösen der PbO-Deckschichten durch gravimetrische Bestimmung der Stärke der Pb_2SiO_4 -Schichten gefunden worden waren.

3.2. Markierungsversuche

Setzt man die Ausgangsstoffe als Einkristallschnitt oder Sinterkörper mit ebenen Stirnflächen ein, so kann man den Transportmechanismus, der der Festkörperreaktion zugrunde liegt, bestimmen, indem man die Phasengrenze zwischen den Ausgangsstoffen vor Reaktionsbeginn mit einigen Mikrometer starken Drähten oder Folien aus inertem Material, beispielsweise aus Platin, markiert (Abb. 4a). Wird nach der Reaktion an Schliffen senkrecht zum Reaktionsquerschnitt mikroskopisch die Lage dieser Markierungen beobachtet, so sind die in Abbildung 4b bis 4d am Beispiel der Spinellbildung aus den Oxiden dargestellten Fälle zu unterscheiden. Unter der Vorausset-

[*] Vgl. Gl. (12) bzw. (6) in [23].

zung, daß die Lage dieser Markierungen auch nach der Reaktion die Phasengrenze zwischen den Ausgangsstoffen vor Reaktionsbeginn angibt und daß die Phasenbreite des Reaktionsproduktes sowie der Ausgangsstoffe vernachlässigbar klein ist, sind die Versuche wie folgt zu interpretieren:

1. Liegt die inerte Markierung in der Phasengrenze Ausgangsstoff/Reaktionsprodukt (Abb. 4b und 4c), so ist ein gleichgerichteter Transport der Kationen und Anionen dieses Ausgangsstoffes durch das Reaktionsprodukt anzunehmen (Abb. 1) oder eine Wanderung von Kationen und Elektronen oder Defektelektronen durch die Reaktionsschicht in Verbindung mit einem Transport der Nichtmetallkomponente über die Gasphase (Abb. 2).
2. Liegt die inerte Markierung innerhalb der Reaktionsschicht (Abb. 4d), so ist ein entgegengesetzter Kationentransport (Abb. 1) zu diskutieren. Bei der Spinellbildung aus den Oxiden teilt dann die Markierung die Spinellschicht im Verhältnis 1:3, weil nach Abbildung 1 an der Phasengrenze 1 nur 1 mol Spinell, an der Phasengrenze 2 jedoch 3 mol Spinell entstehen.

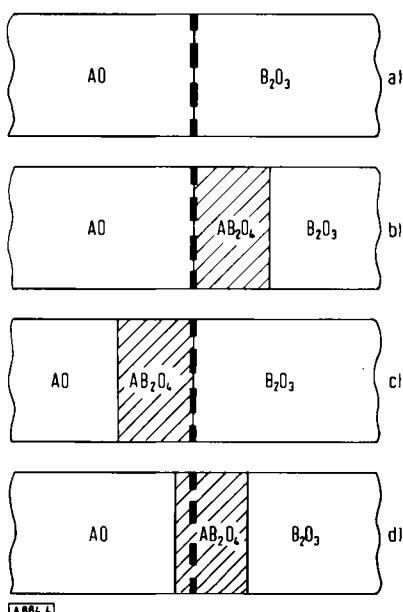


Abb. 4. Lage der Markierungen vor (a) und nach (b bis d) der Reaktion.

Spielt der Übergang eines Ausgangsstoffes über die Gasphase eine Rolle, so findet man eine Reaktionsschicht auf einer der Ausgangsstoffe auch dann, wenn die kompakten Ausgangsstoffe vor der Reaktion durch einige hundert Mikrometer starke Platindrähte voneinander getrennt werden und wenn diese Trennung während der Reaktion erhalten bleibt.

Allerdings ist die Bedingung, daß die inerte Markierung nach der Reaktion die Lage der Phasengrenze zwischen den Ausgangsstoffen vor Reaktionsbeginn unverändert anzeigen, häufig nicht erfüllt. Besser verwendet man natürliche Markierungen. Setzt man z.B. einen der Ausgangsstoffe in Form eines Einkristallschnittes ein und wählt den Querschnitt dieser Probe groß gegenüber dem Querschnitt der kompakten Probe des anderen Ausgangsstoffes, so können die überstehenden Teile der Grenzfläche des Einkristallschnittes, an denen keine

Reaktion stattgefunden hat, als natürliche Markierung dienen. Sind die Ausgangsstoffe verschieden porös bzw. ein- und polykristallin, dann kann die unterschiedliche Porosität bzw. die ein- und polykristalline Beschaffenheit der Reaktionsschicht eventuell als natürliche Markierung dienen.

Bei Reaktionsschichten, die dünner als einige Mikrometer sind, sind Markierungsversuche nicht möglich. In solchem Fall müssen die Ergebnisse der Markierungsversuche an dicken Reaktionsschichten herangezogen werden, wenn man zu Aussagen über den Transportmechanismus gelangen will. Analoges gilt für Pulverreaktionen.

3.3. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit

Ist die Volumendiffusion durch das Reaktionsprodukt der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion, so kann der aus Markierungsversuchen ermittelte Transportmechanismus überprüft und bestätigt werden, indem man die auf der Grundlage dieses Transportmechanismus berechnete Geschwindigkeitskonstante des parabolischen Zeitgesetzes mit der gemessenen Geschwindigkeitskonstante vergleicht. Die Geschwindigkeit solcher Festkörperreaktionen läßt sich berechnen^[18], wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Die Reaktion verläuft isotherm und isobar. Der Partialdruck der Nichtmetallkomponente ist konstant, so daß sich der Fehlordnungstyp des Reaktionsproduktes nicht ändert.
2. Die Phasenbreite der Ausgangsstoffe und des einphasigen Reaktionsproduktes ist klein.
3. Die Ausgangsstoffe und das Reaktionsprodukt enthalten keine Poren. Der Kontakt an den Phasengrenzen ist ideal.
4. Innerhalb der Reaktionsschicht liegt lokales thermodynamisches Gleichgewicht vor. Das bedeutet, daß nur die Punktfehlstellen im Gitter des Reaktionsproduktes für den Transport der Partikeln durch die Reaktionsschicht verantwortlich sind. Demnach muß die Reaktionstemperatur so hoch sein, daß die Diffusion über die Korngrenzen und Versetzungen der Kristallite des Reaktionsproduktes vernachlässigbar klein ist.
5. An den Phasengrenzen bleibt während der Reaktion das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt, so daß der Durchtritt der Partikeln durch die Phasengrenzen nicht gehemmt ist. Die Bedingung ist im allgemeinen für hinreichend dicke Reaktionsschichten erfüllt.
6. Die einzelnen Partikeln bewegen sich unabhängig voneinander. Die Ionen- und Elektronen- oder Defektelektronenströme sind nur durch die Elektroneutralitätsbedingung miteinander gekoppelt.

Wenn sich die Beweglichkeiten der verschiedenen Ionenarten im Gitter des Reaktionsproduktes genügend voneinander unterscheiden, ergeben sich bestimmte Diffusionsmechanismen. Haben im Spinell-Gitter die Sauerstoff-Ionen die kleinste Beweglichkeit, so tritt bei idealem Kontakt zwischen den festen Stoffen entgegengesetzte Kationendiffusion auf (Abb. 1). Dann ist die Diffusion jener Kationensorte, die die kleinere Beweglichkeit hat,

der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion. Ist dies beispielsweise die Ionensorte A^{2+} , so läßt sich bei kleiner Phasenbreite des Spinells die rationelle Reaktionskonstante k nach folgender Gleichung berechnen^[18]:

$$k = \gamma c_A n_A^{-1} D_A(a_{AO}=1) [1 - \exp(n_A \Delta G^0 / RT)] \quad (3)$$

γ ist ein Zahlenfaktor von der Größenordnung eins, c_A die molare Konzentration der Ionensorte A^{2+} im Reaktionsprodukt, n_A eine vom Fehlordnungstyp des Reaktionsproduktes abhängige Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. $D_A(a_{AO}=1)$ bedeutet den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionensorte A^{2+} im Reaktionsprodukt, wenn die Aktivität des Ausgangsstoffes AO im Reaktionsprodukt eins ist. ΔG^0 ist die Freie Standardreaktionsenthalpie der Reaktion $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$. Die rationelle Reaktionskonstante k hängt mit der experimentell bestimmmbaren Geschwindigkeitskonstante k' des parabolischen Zeitgesetzes (2) durch die Beziehung $k = k' / \tilde{V}$ zusammen, wobei \tilde{V} das Äquivalentvolumen des Reaktionsproduktes bedeutet.

ΔG^0 kann mit Hilfe galvanischer Festkörperketten gemessen werden. $D_A(a_{AO}=1)$ ist für den Fall zu bestimmen, daß sich das Reaktionsprodukt im Gleichgewicht mit AO befindet, die Aktivität von AO im Reaktionsprodukt also eins ist. n_A läßt sich nach der Beziehung^[18]

$$\frac{D_A(a_{AO}=1)}{D_A(a_{B_2O_3}=1)} = \exp(n_A \Delta G^0 / RT) \quad (4)$$

ermitteln. Dabei ist $D_A(a_{B_2O_3}=1)$ der Selbstdiffusionskoeffizient der Ionensorte A^{2+} im Reaktionsprodukt für den Fall, daß das Reaktionsprodukt sich im Gleichgewicht mit B_2O_3 befindet, die Aktivität von B_2O_3 im Reaktionsprodukt also eins ist. n_A wurde für einige Fehlordnungstypen auch berechnet^[18, 25].

4. Schlußbemerkungen

Die hier diskutierten Transportmechanismen und Reaktionsschritte gelten im Prinzip auch dann, wenn im quasi-

binären System der beiden Ausgangsstoffe nicht eine, sondern mehrere ternäre Verbindungen entstehen.

Die Kenntnis der Mechanismen von Festkörperreaktionen kann zu neuen Synthesewegen in der präparativen Feststoffchemie führen. Allerdings ist unser Wissen über den Ablauf dieser Reaktionen noch recht begrenzt. Folgende Probleme sind vor allem zu klären:

1. Die Anfangsstadien von Festkörperreaktionen;
2. die Mechanismen der in Abschnitt 1 genannten Reaktionstypen 4 und 5.

Eingegangen am 20. April 1971 [A 864]

- [1] V. Leute, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 59, 76, 91 (1968).
- [2] C. Wagner, Z. Phys. Chem., Abt. B 34, 309 (1936).
- [3] C. W. Tucker, Surface Sci. 5, 179 (1966).
- [4] E. Hornbogen in A. C. Zettlemoyer: Nucleation. M. Dekker, New York 1969, S. 309.
- [5] H. G. Sockel u. H. Schmalzried, Mater. Sci. Res. 3, 61 (1966).
- [6] H. Rickert u. K.-H. Tostmann, Werkst. Korros. 21, 965 (1970).
- [7] F. S. Petit, E. H. Randklev u. E. J. Felten, J. Amer. Ceram. Soc. 49, 199 (1966).
- [8] M. R. Achter u. R. Smoluchowski, J. Appl. Phys. 22, 1260 (1951).
- [9] K. Hardel u. B. Strocka, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 67, 8 (1969).
- [10] J. F. Laurent u. J. Bénard, J. Phys. Chem. Solids 7, 218 (1958).
- [11] H. J. De Bruin, G. M. Watson u. C. M. Blood, J. Appl. Phys. 37, 4543 (1966).
- [12] J. W. Matthews, Phil. Mag. 12, 1143 (1965).
- [13] G. R. Hennig, Appl. Phys. Lett. 4, 52 (1964).
- [14] J. L. Robins u. T. N. Rhodin, Surface Sci. 2, 346 (1964).
- [15] K. Hardel, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 65, 86 (1969).
- [16] H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 33, 111 (1962).
- [17] H. Rickert u. C. Wagner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 66, 502 (1962).
- [18] H. Schmalzried, Progr. Solid State Chem. 2, 265 (1965).
- [19] L. G. Harrison, Trans. Faraday Soc. 57, 1191 (1961).
- [20] W. Komatsu, Reactivity Solids, 5th Int. Sympos., Munich 1964, 1965, 182.
- [21] W. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem. 163, 1 (1927).
- [22] B. Serin u. R. T. Ellickson, J. Chem. Phys. 9, 742 (1941).
- [23] K. Hardel, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 62, 328 (1968).
- [24] K. Hardel u. B. Strocka, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] H. Schmalzried u. C. Wagner, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 31, 198 (1962).