

# Reaktionen im festen Zustand

untersucht nach der HAHN<sup>schen</sup> Emaniermethode

Von

R. JAGITSCH

Aus dem I. Chem. Institut der Universität Wien

(Mit 7 Figuren im Text)

(Eingegangen am 7. 2. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

## Vorbemerkungen zur Arbeit mit der Emaniermethode und Ziel der vorliegenden Untersuchung.

Die praktische Durchführung der Arbeit mit der Emaniermethode wurde schon früher beschrieben.<sup>1</sup> Hier soll nur das Prinzip dieser Methode kurz skizziert werden.

In ein Präparat wird ein eine Emanation lieferndes Radioelement möglichst homogen eingebaut. Änderungen im prozentuellen Austritt der gebildeten Emanation (im Emaniervermögen) zeigen Änderungen im Präparat an: Schrumpfung wasserreicher Gele, Austritt von chemisch gebundenem  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Rekristallisation, Abgabe von Spuren  $\text{H}_2\text{O}$  bei hohen Temperaturen, Gitterumwandlung, Auflockerung des Gitters durch erhöhte Schwingungen bei hohen Temperaturen können so in einfacher Weise beobachtet werden.

Untersucht wurden bisher nach dieser Methode unter anderem Gläser, Metalle und Oxydkatalysatoren, woraus die Bedeutung der Emaniermethode auch für Praxis und Technik hervorgeht.

In nachfolgender Arbeit sollte nun diese Methode auch zur Untersuchung chemischer Reaktionen herangezogen werden.

Es war zu erwarten, daß die chemische Einwirkung bei gemischter Stoffe auf Verbindungen, deren Erhitzungsdiagramme durch vorhergehende Untersuchungen genau und stets reproduzierbar bekannt sind, sich in einer spezifischen Änderung der Diagramme bemerkbar machen wird.

Zur Untersuchung wurden vor allem solche Reaktionspartner herangezogen, welche bei der Zementbildung von Bedeutung sind, nämlich  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaCO}_3$ .

<sup>1</sup> O. HAHN und V. SENFTNER, Z. phys. Chem. **170** (1934) 191.

### Die verwendeten Präparate.

Die *Kieselsäure* wurde durch Einfließenlassen einer konzentrierten  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Lösung in verdünnte  $\text{HNO}_3$  ausgefällt. Das Gel wurde 25mal mit heißem Wasser, welches mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert war, dekantiert; dann wurde das Präparat in einer schwach salpetersauren, wässrigen Radiothornitratlösung suspendiert, längere Zeit (etwa eine halbe Stunde) zur guten Durchmischung gerührt, dann Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt, dabei wird das RdTh homogen an der großen Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Gels niedergeschlagen. Nach dem Absaugen und Trocknen bei  $110^\circ\text{C}$  wurde das Präparat durch zweistündiges Erhitzen auf  $230^\circ\text{C}$  von Ammonitrat befreit.

Das *Aluminiumhydroxyd* wurde bei  $60^\circ\text{C}$  aus einer  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit Ammoniak ausgefällt. Nach dem Erkalten der Fällungsflüssigkeit wurde eine wässrige Lösung des RdTh-Nitrats hinzugefügt, dann der Niederschlag mit kaltem, destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das Ausbleiben der Diphenylaminreaktion die gänzliche Entfernung der  $\text{NO}_3$ -Ionen anzeigte.

Das *Eisenhydroxyd* wurde nach einer Vorschrift von G. HÜTTIG<sup>2</sup> bei  $75^\circ\text{C}$  zusammen mit RdTh mit  $\text{NH}_3$  ausgefällt. Nachdem es 2 Tage an der Luft, dann weitere 5 Tage unter Luftabschluß aufbewahrt war, ergab die Analyse die Zusammensetzung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \cdot 105 \text{H}_2\text{O}$ .

Vor der weiteren Untersuchung wurde das Präparat 2 Stunden lang bei  $200^\circ\text{C}$  getrocknet.

Als *Calciumcarbonat* wurde „Calciumcarbonat Kahlbaum p. a.“ verwendet.

### Erhitzung der gefällten Kieselsäure.

Das Präparat wurde im Verlaufe von 2 Stunden unter gleichförmigem Höhererhitzen von Zimmertemperatur auf etwa  $1200^\circ\text{C}$  gebracht und die Emanationsabgabe dabei fortlaufend gemessen.

Im Verlaufe dieser Untersuchung wurden so die E. V.-Temperaturkurven 5 verschiedener Proben des  $\text{SiO}_2$ -Präparates aufgenommen und diese stets übereinstimmend gefunden.

Kurve I in Figur 1 zeigt das Verhalten des  $\text{SiO}_2$  beim Erhitzen bis  $1140^\circ\text{C}$ ; Kurve II das beim Wiederabkühlen.

<sup>2</sup> H. KUTTEL und G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933) 26 f.

Auf der Abszisse sind die Temperaturen aufgetragen, auf der Ordinate die Größe der Aktivität.

Das lineare Ansteigen des E. V. mit der Temperatur, wie es Kurve I bis über 500° C anzeigt, entspricht einer ebenso linear ansteigenden Diffusion der Emanationsatome in den Poren der Kieselsäure.

Bei etwa 530° C erreicht dieser Anstieg seinen höchsten Punkt, bei 540° C fällt das E. V. bereits leicht ab und dieser Abfall dauert bis etwa 575° C an.

Von 575° C steigt das E. V. wieder linear an bis sich Abfall und Wiederanstieg bei 830° resp. 880° C wiederholen.

Der Anstieg nach 880° C wurde bis 1140° C weiter verfolgt.

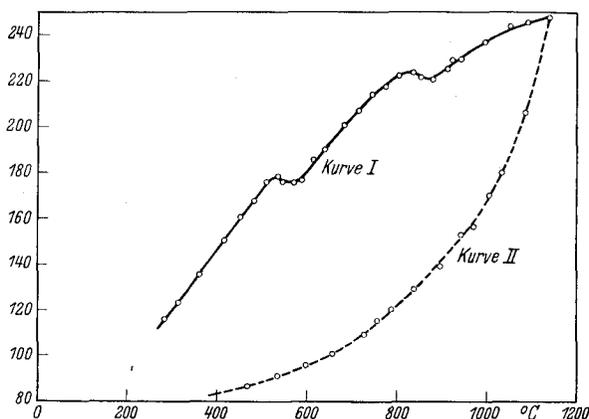


Fig. 1.

Da sich bei 575° C  $\beta$ -Quarz in  $\alpha$ -Quarz umwandelt und dieser bei 870° C in Tridymit übergeht, lassen sich die gefundenen Unterbrechungen des E. V.-Anstieges wohl nur durch diese Umwandlungen erklären. Die linearen Anstiege sind für die betreffenden Modifikationen spezifisch: Beim Umwandelungspunkt klappt die Kurve der bei niedriger Temperatur beständigen Modifikation in die Kurve der neugebildeten Modifikation um.

Kurve II in Figur 1 zeigt eine ununterbrochene Abnahme der Aktivität des Präparates beim Abkühlen. Unregelmäßigkeiten bei 870° resp. 575° C sind nicht zu beobachten.

#### Reaktion von $\text{SiO}_2$ mit $\text{CaCO}_3$ .

Aktives  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  wurden im molaren Verhältnis 1:1 durch Verreiben in der Achatschale gut vermischt und wie oben beschrieben erhitzt und die Aktivität gemessen.

Figur 2 zeigt dieselben Verhältnisse an der vermischten, wie an der unvermischten Kieselsäure bis etwa 900° C. Das beigemischte  $\text{CaCO}_3$ , welches sich zwischen etwa 700 und 900° C in  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  zersetzt hat, zeigt keinen merklichen Einfluß auf die Beschaffenheit des  $\text{SiO}_2$ .

*Nach 900° C nimmt das Emaniervermögen konstant ab.*

Ein derartiger konstanter Abfall des E. V. eines Reaktionsgemisches in einem Erhitzungsbereich in welchem das E. V. des unvermischten, radioaktiven Präparates steigt oder sich nur wenig ändert, wurde früher<sup>3</sup> schon bei der Einwirkung von Soda auf Aluminiumoxyd beobachtet. Die fortschreitende Bildung von Aluminat vernichtet rasch das E. V. des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

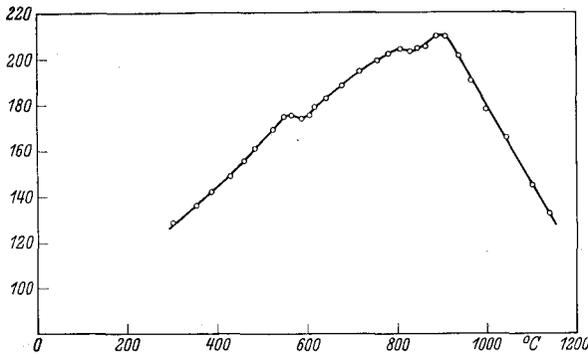


Fig. 2.

Ebenso kann hier die Abnahme des E. V. der Kieselsäure, welche bis 1100° C weiter verfolgt wurde, nur mit einer fortschreitenden Verdickung der Reaktionshaut an der Phasengrenzfläche zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  unter Bildung von oberflächenarmem  $\text{CaSiO}_3$  erklärt werden.

Da durch diese Reaktion das Emaniervermögen konstant vermindert wird, ist eine immer weiter fortschreitende Bildung von  $\text{CaSiO}_3$  unter Diffusion von  $\text{CaO}$  in  $\text{SiO}_2$  anzunehmen.

#### E. V.-Temperatordiagramm des Al-Präparates.

Die Kurve in Figur 3 unterscheidet sich geringfügig von früher<sup>4</sup> veröffentlichten Al-Diagrammen infolge einer etwas anderen Versuchsanordnung. Durch die ununterbrochene Höhererhitzung des Präparates vollzieht sich die monotrope Umwandlung

<sup>3</sup> Nicht veröffentlicht; R. JAGITSCH.

<sup>4</sup> R. JAGITSCH, Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 49.

von  $\gamma$ - in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ungestört und es ist hier nicht ein Maximum mit darauf folgendem steilen Abfall zu beobachten, wie es durch eine sprunghafte Steigerung der Erhitzung hervorgerufen wurde. Die Aktivität fällt viel mehr mit fortschreitender Umwandlung und damit verbundener Verkleinerung der inneren Oberfläche des Oxyds konstant ab.

Der steile Abfall des E. V. beginnt bei diesem Präparat bei etwa  $840^\circ\text{C}$  und ist bei  $950^\circ\text{C}$  beendet.

Diese Temperaturen einer raschen Umwandlung sind von Präparat zu Präparat je nach der Herstellungsweise verschieden und es wurden in einer früheren Untersuchung Umwandlungstemperaturen zwischen  $1080^\circ$  und  $1220^\circ\text{C}$  gefunden.

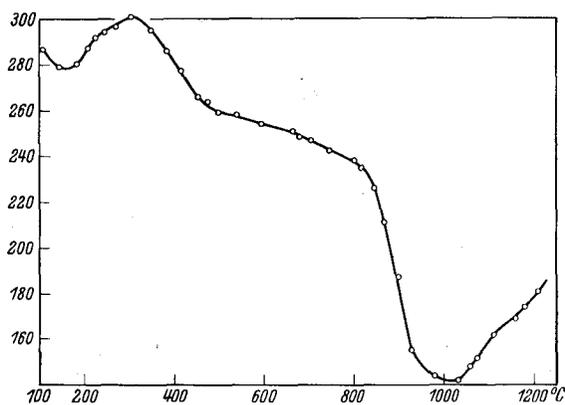


Fig. 3.

Dieses Präparat zeigt mit einem Abfall um  $900^\circ\text{C}$  eine rasche Umwandlung bei besonders tiefer Temperatur.<sup>5</sup>

Im sonstigen Kurvenverlauf ist ein Unterschied gegenüber den früher veröffentlichten Kurven nicht zu beobachten:

Der Anstieg von  $150$  bis  $300^\circ\text{C}$  zeigt die Bildung von oberflächenreichem  $\text{AlOOH}$  an; nach  $300^\circ\text{C}$  nimmt die Aktivität des gebildeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dauernd ab; nach  $1050^\circ\text{C}$  steigt das E. V. infolge immer größer werdender Diffusion der Emanationsatome erneut an.

Bei dieser Kurve ist es von besonderem Interesse, daß der starke Abfall welcher die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung anzeigt, schon bei etwa  $840^\circ\text{C}$  einsetzt.

<sup>5</sup> Nach dieser Beobachtung wird der Hinweis in Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 49 darauf, daß eine von BRILL bei etwa  $930^\circ\text{C}$  beobachtete Umwandlung wohl etwas zu tief sei, richtiggestellt.

Aus der Tatsache, daß die vollständige Umwandlung erst bei etwa 950° C beendet ist und eine so geringfügige Umwandlung wie sie bis 870° C stattgefunden haben kann, trotzdem eine so starke, vermindernde Wirkung auf das E. V. ausgeübt hat, muß geschlossen werden, daß der Beginn der Umwandlung an der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln einsetzt und von außen nach innen fortschreitet, denn eine perzentuell geringfügige Umwandlung muß sich an der Partikelhülle in Bezug auf das E. V. viel stärker auswirken als im Inneren des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kornes.

Daraus ist in der Folge ein größerer Energieinhalt für die Atome an der Partikeloberfläche gegenüber jenen in dessen Innerem anzunehmen.

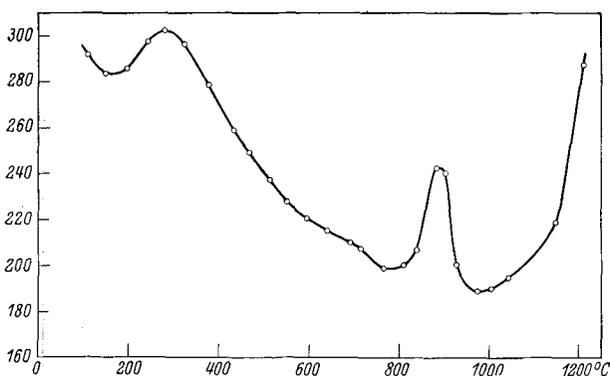


Fig. 4.

#### Reaktion von $\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $\text{CoCO}_3$ und $\text{CaCO}_3$ .

Die Einwirkung eines zweiwertigen Oxyds auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde vorerst an der Reaktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CoCO}_3$  studiert.

In Figur 4 ist zwischen 400° und 600° C ein deutlicher, das E. V. des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vermindernder Einfluß des  $\text{CoCO}_3$  zu beobachten. Eine Bildung von Thenardsblau wurde in diesem Temperaturintervall nicht beobachtet.

Bei 840° C, bei welcher Temperatur die Umwandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Korund an den Molekeln der Partikelhülle einsetzt und durch einen Abfall des E. V. im Diagramm des unvermischten Aluminiumpräparates gekennzeichnet ist, steigt das Emaniervermögen der Mischung stark an. Dieser Anstieg erreicht bei 875° C sein Maximum und fällt dann rasch ab.

Nach 900° C ist Blaufärbung des Reaktionsgemisches eingetreten. Der Kurvenverlauf kann wohl nur so verstanden werden:

Das bis  $840^{\circ}\text{C}$  immer besser auskristallisierende  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird von Kobaltoxyd oberflächlich immer mehr umhüllt, ohne daß eine chemische Reaktion eintritt. Bei der raschen Umwandlung in Korund reagiert das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in dem Maße als es sich umwandeln will, mit dem Kobaltoxyd. Das entstehende, höchst ungeordnete  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  setzt dem Emanationsaustritt einen geringeren Widerstand entgegen: Die blockierende Wirkung des  $\text{CoCO}_3$  ist aufgehoben. Nach  $900^{\circ}\text{C}$  wird die Umwandlung vollständig, es erfolgt wieder der Abfall, ohne daß jedoch das Emanationsvermögen auf so geringe Werte abfallen würde, wie bei reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei der gleichen Temperatur. Das E. V. der Mischung beträgt bei  $1000^{\circ}\text{C}$  etwa 62% von dem bei  $300^{\circ}\text{C}$ , während das E. V. des reinen Korund bei  $1000^{\circ}\text{C}$  auf etwa 47% gesunken ist.

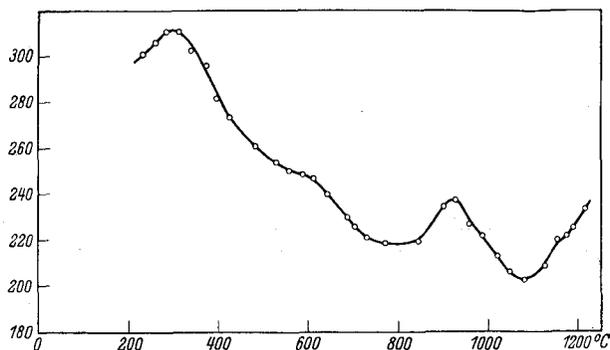


Fig. 5.

Figur 5 zeigt das Verhalten einer Mischung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CaCO}_3$  beim Erhitzen.

Ein etwas steilerer Abfall nach  $600^{\circ}\text{C}$  zeigt die erste Einwirkung des  $\text{CaCO}_3$  auf das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an, die Pulver verdecken sich wie beim  $\text{CoCO}_3$  mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwischen  $400^{\circ}$  und  $800^{\circ}\text{C}$  gegenseitig, der Emanationsaustritt wird durch das  $\text{CaO}$  blockiert. Nach  $890^{\circ}\text{C}$  wird diese blockierende Wirkung aufgehoben und das E. V. steigt an: Das an der Grenzfläche entstehende  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  bildet für den Emanationsaustritt einen viel geringeren Widerstand als die Mischung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CaO}$  beim Erhitzen auf  $800^{\circ}\text{C}$ ; die Dispersität des eben gebildeten Reaktionsproduktes ist sehr groß.

Nach  $920^{\circ}\text{C}$  fällt das E. V. der Korundumwandlung entsprechend ab. Dieser Abfall zieht sich bis  $1070^{\circ}\text{C}$  hin und ist wesentlich flacher als der Abfall des E. V. des unvermischten

$\text{Al}_2\text{O}_3$  bei der Umwandlung: Das E. V. der Mischung beträgt bei  $1000^\circ\text{C}$  etwa 70% des E. V. bei  $300^\circ\text{C}$ , das des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betrug aber bei  $1000^\circ\text{C}$  nur 47%.

Das Erhitzungsdiagramm des Eisenpräparates.

Die Kurve in Figur 6 ist mit den von O. HAHN und V. SENFTNER seinerzeit veröffentlichten Diagrammen prinzipiell übereinstim-

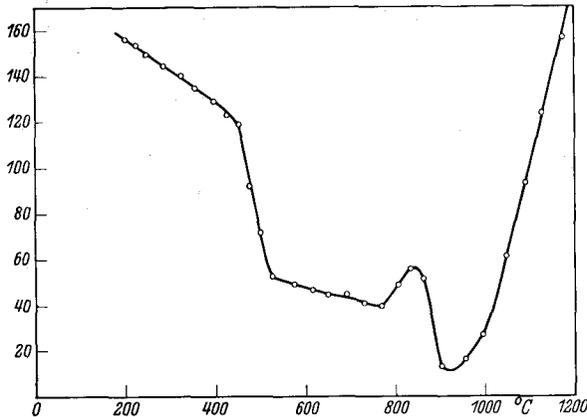


Fig. 6.

mend. Gewisse geringe Unterschiede im Kurvenverlauf sind einerseits durch die etwas andere Art der Herstellung des Präparates,

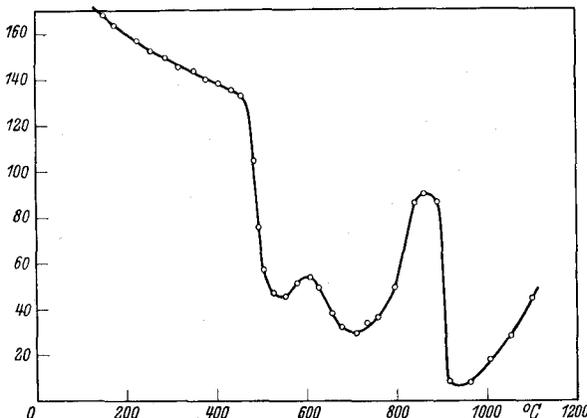


Fig. 7.

andererseits durch die Verschiedenheit des Erhitzungsvorganges bedingt. Das HÜTTIG<sup>sche</sup> Eisenhydroxyd wurde nämlich innerhalb von 2 Stunden von Zimmertemperatur auf etwa  $1200^\circ\text{C}$  erhitzt, während die Präparate von O. HAHN und V. SENFTNER bei ungefähr 20 Temperaturpunkten zwischen  $20^\circ$  und  $1200^\circ\text{C}$  je eine Viertel-

stunde lang erhitzt und dazwischen immer wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden.

Die den Austritt letzter Spuren Wasser anzeigende Erhöhung und der Wiederabfall des E. V. liegt bei dem untersuchten Eisenpräparat zwischen  $800^{\circ}$  und  $900^{\circ}$  C und ist nicht besonders stark ausgeprägt.

#### Reaktion von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit $\text{CaCO}_3$ .

Bis  $550^{\circ}$  C ist ein Unterschied in den Kurven der Figuren 6 und 7 nicht zu beobachten. Zwischen  $550^{\circ}$  und  $600^{\circ}$  C erfolgt Reaktion unter erheblicher Vergrößerung der Dispersität. Nach  $600^{\circ}$  C fällt die Aktivität wieder ab.

Die Abgabe der letzten Spuren Wasser ist nach erfolgter Reaktion an der Oberfläche der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln unter Bildung von dispersem Calciumferrit besonders stark ausgeprägt.

### Zusammenfassung.

Beim Erhitzen gefällter Kieselsäure zeigen sprunghafte Änderungen in der Emanationsabgabe Umwandlungen bei etwa  $570^{\circ}$  bzw.  $870^{\circ}$  C an.

Calciumoxyd reagiert mit  $\text{SiO}_2$  erst nach  $900^{\circ}$  C.

Die Umwandlung eines  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Korund erfolgt zwischen  $840^{\circ}$  und  $950^{\circ}$  C. Diese Umwandlung schreitet von außen nach dem Inneren des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikels vor; daraus wird auf einen größeren Energieinhalt der Atome an der Oberfläche der Partikeln gegenüber jenen in deren Innerem geschlossen.

Kobaltcarbonat zeigt auf Aluminiumhydroxyd bis etwa  $400^{\circ}$  C keinen Einfluß; zwischen  $400^{\circ}$  und  $800^{\circ}$  C tritt eine den Austritt der Emanationsatome stark blockierende Wirkung ein. Die Oberfläche des entstehenden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird stark verdeckt bis nach  $800^{\circ}$  C, also beim Beginn der  $\gamma\text{-}\alpha$ -Umwandlung, ein E. V.-Anstieg einsetzt: Das Kobaltoxyd reagiert mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Bildung von Thenardsblau und der Beginn der Reaktion ist mit einer starken Auflockerung verbunden.

$\text{CaCO}_3$  wirkt auf die Oberfläche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach  $600^{\circ}$  C stark ein. Zu Beginn der Reaktion von CaO mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tritt eine starke Auflockerung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ein.

Die Bildung von Calciumferrit erfolgt zwischen  $550^{\circ}$  und  $600^{\circ}$  C unter erheblicher Erhöhung der Dispersität beim Beginn der Reaktion.

Für Unterstützungen zu großem Dank verpflichtet bin ich den Herren Professoren H. MARK und ST. MEYER.